

VINYL POLYMER HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT ENDS, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE VINYL POLYMER HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT ENDS

Publication number: JP2001163918 (A)

Publication date: 2001-06-19

Inventor(s): KAKEHI TAKAMARO; WAKIYA TAKESHI

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international: C08L61/24; C08F2/38; C08F8/00; C08F8/32; C08F290/04; C08G12/40; C08G18/62; C08G59/40; C08G73/00; C08G77/38; C08L61/28; C08F2/38; C08F8/00; C08F290/00; C08G12/00; C08G18/00; C08G59/00; C08G73/00; C08G77/00; C08L61/00; (IPC1-7): C08F8/00; C08F2/38; C08F8/32; C08F290/04; C08G12/40; C08G18/62; C08G59/40; C08G73/00; C08G77/38; C08L61/24

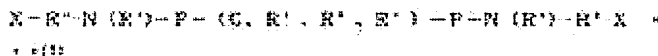
- European: C08F8/00

Application number: JP19990353152 19991213

Priority number(s): JP19990353152 19991213

Abstract of JP 2001163918 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vinyl polymer having functional groups at its ends, in which physical properties such as elongation and tensile strength attributable to chain extension are well balanced with durability such as resistance to heat and water attributable to a network structure and, furthermore, in which resins different in composition are coupled into an AB-type block polymer usable for the manufacture of a viscous adhesive, sealer, elastic adhesive, paint, foam, film, thermoplastic elastomer, damping material, various molding materials, resin modifier or the like; a method for manufacturing the same; and a curable composition containing a vinyl polymer having functional groups at its ends.; **SOLUTION:** The vinyl polymer having functional groups at its ends, the method for manufacturing the same, and the curable composition containing the vinyl polymer having functional groups at its ends involve formula (1), where X is -OH, -COOH, a silyl group, an alkenyl group, or an aryl group and P is a vinyl polymer whose ends connect to the end groups X through the intermediary of amine groups, etc., on both sides.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

刊行物 5

【添付書類】

19 146

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-163918

(P2001-163918A)

(43) 公開日 平成13年6月19日 (2001. 6. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 8/00		C 0 8 F 8/00	4 J 0 0 2
2/38		2/38	4 J 0 1 1
8/32		8/32	4 J 0 2 7
290/04		290/04	4 J 0 3 3
C 0 8 G 12/40		C 0 8 G 12/40	4 J 0 3 4

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-353152

(22) 出願日 平成11年12月13日 (1999. 12. 13)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 筑 鷹彦

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

工業株式会社内

(72) 発明者 脇屋 武司

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学

工業株式会社内

最終頁に続く

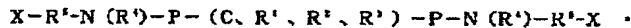
(54) 【発明の名称】 末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 鎖延長による伸びや引張強さ等の物性と網状化による耐熱性や耐水性等の耐久性がバランスよく付与され、又、異なる組成の樹脂同士をカップリングにより A B 型のブロックポリマーとすることにより、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、樹*

* 脂改質剤等の広範な用途に供し得る末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物。



・・(1)

(式中、Xは、-OH、-COOH、シリル基、アルケニル基又はアリール基、Pは、ビニル系重合体であり、

その両端にアミン基、その他を介して末端基Xに連なる)。

(2)

特開2001-163918

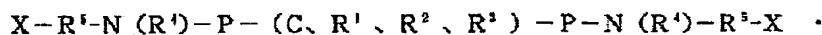
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される末端に官能*

*基を有するビニル系重合体。

【化1】



・ ・ ・ (1)

〔式中、Xは、水酸基、 $-NR^1$ 、カルボキシ基、シリル基、ビニル基、アルケニル基又はアリル基のいずれかの基を表し、

Pは、ラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共

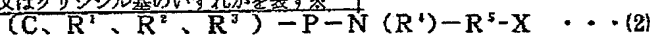
重合体を表し、
(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分の一方と炭素原子において結合し、他方のPは上記炭素原子又は R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかと結合していることを表し、

R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ、水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、C(=Y) NR^1 、C(=Y) R^1 、カルボン酸クロライド基、水酸基、シアニ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、オキシラニル基、グリンジル基、アリル基、アリール基、 $-Ar$ -型又は $(Ar-R)$ -型芳香族環もしくは $(R-Ar-R)$ -型芳香族環(但し、Arは芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す)、ヘテロシクリル基、アラルキル基、アラルケニル基、水素原子の1個から全部までがハロゲン原子と置換した炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数1~4のアルコキシ基、アリール基、ヘテロシクリル基、C(=Y) NR^1 、C(=Y) R^1 の群から選ばれた1個から3個の基で置換された炭素数1~6のアルキル基、オキラニル基又はグリンジル基のいずれかを表す※

※が、 R^1 、 R^2 及び R^3 が共に水素をとり得るのは2個以下である。 R^1 は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルケニル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基のいずれかを表し、 R^2 は、炭素数1~20のアルキル基もしくはその主鎖中又は側鎖中にエステル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、メルカプト基、ビニル基及びベンゼン環からなる群から選ばれた1個以上の極性基又は芳香族環を含む炭素数1~20のアルキル基のいずれかを表す。尚、Yは、 NR^1 又は酸素原子であり、 NR^1 は、 R^1 及び R^2 が共に窒素原子に結合した炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のシクロアルキル基、もしくは R^1 及び R^2 が結合して炭素数2~5のアルキレン基を形成し、窒素原子と3~6員の環状基を形成し又は側鎖を有する3~6員の環状基を形成したものを表し、 R^3 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロシクリルオキシ基であり、 R^3 は水素、直鎖又は分枝の炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表す。]

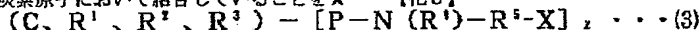
【請求項2】 下記一般式(2)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体。

【化2】



〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^3$ は、いずれも一般式

(1)における同符合の内容と同一であり、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分と炭素原子において結合していることを★



〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^3$ は、いずれも一般式

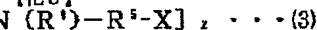
(1)における同符合の内容と同一であり、Zは、3~6の整数であり、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)-[P-N(R^1)- R^3 -X]_Zは、Z個あるPで表される重合体成分もしくは共重合体成分のうち少なくとも1つと炭素原子において結合し、残りのPは炭素原子、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかが結合していることを表す。]

【請求項4】 請求項1記載の一般式(1)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)が $CHR''-Ar-CHR''$ 、 $CHR''-(Ar-R)-CHR''$ 又は $CHR''-(R-Ar-R)-CHR''$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す)で表される請求項2記載の末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、

★表す。]

【請求項3】 下記一般式(3)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体。

【化3】



し、 R'' 、 R'' は、各々、炭素数1~20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表される請求項1記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項5】 請求項2記載の一般式(2)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)が $Ar-CHR''$ 、 $(Ar-R)-CHR''$ 又は $(R-Ar-R)-CHR''$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは、炭素数1~20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表される請求項2記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項6】 請求項3記載の一般式(3)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、(C、

(3)

特開2001-163918

3

R^1, R^2, R^3 が $-Ar(-CHR^{10})(-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+2})(-CHR^{10+1})$ 、 $-(Ar-R) - (-CHR^{10})(-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+2})(-CHR^{10+1})$ 又は $-(R-Ar-R) - (-CHR^{10})(-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+2})(-CHR^{10+1})$ [式中、 Ar は、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、 Z は、3~6の整数、 $R^{10}, R^{11}, \dots, R^{10+2}, R^{10+1}$ は、各々、炭素数1~20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。] で表される請求項3記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項7】 請求項1~5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、 P で示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリル酸エステルの単独又は共重合体である末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項8】 請求項1~5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、 P で示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリロニトリルの単独又は共重合体である末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項9】 数平均分子量が500~50000であり、末端官能基導入率が90%以上である請求項1~7又は8記載の末端に官能基を有するビニル系重合体。

【請求項10】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法であって、芳香族環の側鎖の炭素原子に結合したヨウ素原子を分子内に少なくとも1個含有するヨウ素含有化合物を連鎖移動剤として用い、ビニル系単量体を重合し、次いで、得られた重合体に一般式 $NH(R^1) - R^2 - X$ (式中、 X, R^1 及び R^2 は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一である。) で表されるアミン化合物を反応させ、分子末端に官能基を導入することを特徴とする末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法。

【請求項11】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を主成分としてなる硬化性組成物。

【請求項12】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体及び上記末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物を含有してなる硬化性組成物。

【請求項13】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基が水酸基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、メラミン樹脂及び尿素樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなる請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項14】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がカルボキシ基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以

4

上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物及び多官能アジジン化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなる請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項15】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がシリル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多価ヒドロシリル化合物、多価ヒドロジェンシリコン化合物、多価アルコキシシリル化合物及びシリカの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなる請求項12記載の硬化性組成物。

【請求項16】 請求項1~8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がビニル基であり、これと、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個含有するビニル系単量体とを含有してなる硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 末端に官能基を有する重合体は、単独で或いは適当な硬化剤と組み合わせて用いることによって架橋し、耐熱性、耐水性その他の耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。

【0003】 上記重合体の両末端に官能基を有する場合は、分子の内部に官能基を有する重合体に比較して、架橋による網状化だけでなく、末端同士の間による鎖延長が効率的に起こるため、直鎖状に鎖延長された高分子量体が形成でき、伸びや引張強さに優れた樹脂が得られる。又、星型ポリマーの場合も、末端に官能基を有することで鎖延長による網目構造の形成が起こり易くなり、架橋密度が過剰となることを抑制でき、優れた物性の樹脂が得られる。更に、片末端に官能基を有する重合体についても、末端の官能基を利用した樹脂改質剤や界面活性剤としての機能や、異なる組成の樹脂同士のカップリングにより、所謂AB型のブロックポリマーが合成でき、同様に樹脂改質剤、相溶剤としての活用が期待される。

【0004】 末端に官能基を有するゴム系重合体については、現在までに多くのリビング重合法による合成がなされており、リビングアニオン重合によるテレケリックポリブタジエンの合成(日本ゴム協会誌、第48巻、第5号、第263頁、1975年)、イニフーター法による両末端に水酸基を持つポリクロロブレンの合成(特開平3-287613号公報)等が報告されている。

【0005】 又、ポリプロピレングリコールのような両末端水酸基のポリマーも、ウレタン接着剤やシーリング材の原料、エポキシ系接着剤の改質剤として使用されて

10

20

30

40

50

(4)

特開2001-163918

5

6

いる。又、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤のようなポリエステル樹脂も同種用途等に多用されている。

【0006】しかしながら、上記以外の、特に（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリロニトリルを含む極性の高いビニル系単量体については、汎用性の高いラジカル重合法を用いた、末端に官能基を有するビニル系重合体の有効な製造方法は未だ実用化されていない現状にある。

【0007】末端に官能基を導入した重合体としては、例えば、特開平5-255415号公報に、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用い、両末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル重合体の合成方法が開示されており、特開平5-262808号公報に、水酸基を有するジスルフィドを用い、両末端に水酸基を有するアクリル重合体を合成し、更に、末端の水酸基を利用し、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル重合体の合成方法が開示されている。

【0008】しかし、特開平5-255415号公報に開示された方法では、両末端に確実に官能基を導入することは容易ではなく、又、特開平5-262808号公報に開示された方法では、末端に確実に水酸基を導入するためには、大量の連鎖移動剤を使用しなければならず、製造工程上問題を残し、いずれも有効な製造方法とはいえないものである。

【0009】近年、リビングイオン重合、リビングラジカル重合等のリビング重合法の研究が盛んに行われている。これらのリビング重合法によって得られる重合体は、分子量、分子量分布の制御が可能であり、リビング末端の活性基を任意の置換基へ変換することにより、末端に官能基を有する重合体の製造が比較的容易に行うことができる。例えば、特表平4-501883号公報には、アニオン重合による末端に官能基を有する（メタ）アクリル酸マクロモノマーの合成法が開示されている。*



・ ・ (1)

【0015】【式中、Xは、水酸基、 $-NR^5R^7$ 、カルボキシル基、シリル基、ビニル基、アルケニル基又はアリル基のいずれかの基を表し、Pは、ラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体を表し、(C、 R^1 、 R^2 、 R^3)は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分の一方と炭素原子において結合し、他方のPは上記炭素原子又は R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかと結合していることを表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ水素、ハロゲン、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、 $C(=Y)NR^6$ 、 R^6 、 $C(=Y)R^6$ 、カルボン酸クロライド基、水酸基、シアン基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素

*【0010】しかしながら、上記公報に開示されているように、アニオン重合の場合、禁水条件や低温条件でなければ停止反応や連鎖移動反応の制御ができず、反応がリビング的に進まないため、末端の活性基を任意の置換基へ変換することが難しくなり、実用性に欠けるものであるといった問題点を有するものであった。

【0011】これに対し、リビングラジカル重合は、イオン重合に比べ反応制御性は若干劣るものの反応条件の緩やかさ、操作の簡便性等の観点からその優位性が注目されている。例えば、特開平9-272714号公報には、有機ハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、金属錯体を触媒とした末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の製造方法が開示されている。しかし、上記公報に開示された方法のように金属錯体を触媒とした場合、樹脂の精製過程での金属の洗浄が困難であり、実用的ではない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の事実に鑑みなされたものであって、鎖延長による伸びや引張強さ等の物性と網状化による耐熱性や耐水性等の耐久性がバランスよく付与され、又、異なる組成の樹脂同士をカップリングによりAB型のブロックポリマーとすることにより、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、樹脂改質剤等の広範な用途に供し得る末端に官能基を有するビニル系重合体とその製造方法及び前記末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、下記一般式

(1)で表されるものである。

【0014】

【化4】

数2～20のアルキニル基、オキシニル基、グリンジル基、アリル基、アリール基、 $-Ar-$ 型又は $-(Ar-R)-$ 型芳香族環もしくは $-(R-Ar-R)-$ 型芳香族環（但し、Arは芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す）、ヘテロシクリル基、アラルキル基、アラルケニル基、水素原子の1個から全部までがハロゲン原子と置換した炭素数1～6のアルキル基、及び炭素数1～4のアルコキシ基、アリール基、ヘテロシクリル基、 $C(=Y)NR^6$ 、 R^6 、 $C(=Y)R^6$ の群から選ばれる1個から3個の基で置換された炭素数1～6のアルキル基、オキシニル基又はグリンジル基のいずれかを表すが、 R^1 、 R^2 及び R^3

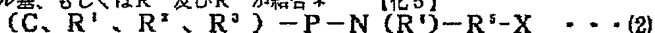
(5)

特開2001-163918

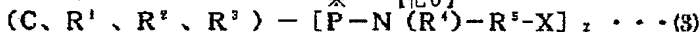
7

が共に水素をとり得るのは2個以下である。

【0016】 R^1 は、水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基のいずれかを表し、 R^2 は、炭素数1～20のアルキル基もしくはその主鎖中又は側鎖中にエステル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、メルカプト基、ビニル基及びベンゼン環からなる群から選ばれた1個以上の極性基又は芳香族環を含む炭素数1～20のアルキル基のいずれかを表す。尚、Yは、 NR^3 又は酸素原子であり、 NR^3 、 R^1 は、 R^4 及び R^5 が共に窒素原子に結合した炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のシクロアルキル基、もしくは R^4 及び R^5 が結合*



【0019】〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^5$ は、いずれも一般式(1)における同符号の内容と同一であり、 (C, R^1, R^2, R^3) は、Pで表される重合体成分もしくは共重合体成分と炭素原子において結合していることを表す。〕



【0022】〔式中、X、P及び $R^1 \sim R^5$ は、いずれも一般式(1)における同符号の内容と同一であり、Zは、3～6の整数であり、 $(C, R^1, R^2, R^3) - [P - N(R^4) - R^5 - X]_Z$ は、Z個あるPで表される重合体成分もしくは共重合体成分のうち少なくとも1つと炭素原子において結合し、残りのPは炭素原子、 R^1 、 R^2 及び R^3 のいずれかが結合していることを表す。〕

【0023】請求項4記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1記載の一般式(1)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、 (C, R^1, R^2, R^3) が $CHR^{10} - Ar - CH(R^{11}) - CHR^{12} - (Ar - R) - CHR^{13}$ 又は $CHR^{10} - (R - Ar - R) - CHR^{13}$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表し、 R^{10} 、 R^{11} は、各々、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表されるものである。

【0024】請求項5記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項2記載の一般式(2)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、 (C, R^1, R^2, R^3) が $Ar - CHR^{10}$ 、 $(Ar - R) - CHR^{10}$ 又は $(R - Ar - R) - CHR^{10}$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、 R^{10} は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表されるものである。

【0025】請求項6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項3記載の一般式(3)で表される末端に官能基を有するビニル系重合体において、 (C, R^1, R^2, R^3) が $-Ar - (CHR^{10}) - (CH$

8

*して炭素数2～5のアルキレン基を形成し、窒素原子と3～6員の環状基を形成し又は側鎖を有する3～6員の環状基を形成したものを表し、 R^6 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロシクリルオキシ基であり、 R^7 は水素、直鎖又は分岐の炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を表す。〕

【0017】請求項2記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、下記一般式(2)で表されるものである。

【0018】

【化5】

※【0020】請求項3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、下記一般式(3)で表されるものである。

【0021】

【化6】

※ $R^{10} \cdots (-CHR^{10+2}) (-CHR^{10+1})$ 、 $-(Ar - R) - (-CHR^{10}) - (-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+2}) (-CHR^{10+1})$ 又は $-(R - Ar - R) - (-CHR^{10}) - (-CHR^{11}) \cdots (-CHR^{10+2}) (-CHR^{10+1})$ (式中、Arは、芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Zは、3～6の整数、 R^{10} 、 R^{11} 、 \cdots 、 R^{10+2} 、 R^{10+1} は、各々、炭素数1～20の直鎖状又は分岐のアルキル基又はアリール基を表す。)で表されるものである。

【0026】請求項7記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1～5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、Pで示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリル酸エステルの単独又は共重合体であるものである。

【0027】請求項8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1～5又は6記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式において、Pで示されるラジカル重合可能なビニル系単量体の単独又は共重合体が、(メタ)アクリロニトリルの単独又は共重合体であるものである。

【0028】請求項9記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、請求項1～7又は8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体において、数平均分子量が500～50000であり、末端官能基導入率が90%以上であるものである。

【0029】請求項10記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法であって、芳香族環の側鎖の炭素原子に結合したヨウ素原子を分子内に少なくとも1個含有するヨウ素含有化合

50

(6)

特開2001-163918

9

物を連鎖移動剤として用い、ビニル系単量体を重合し、次いで、得られた重合体に一般式 $\text{NH}(\text{R}^1) - \text{R}^2 - \text{X}$ [式中、 X 、 R^1 及び R^2 は、いずれも一般式 (1) における同符合の内容と同一である。] で表されるアミン化合物を反応させ、分子末端に官能基を導入するものである。

【0030】請求項1記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体を主成分としてなるものである。

【0031】請求項12記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体及び上記末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物を含有してなるものである。

【0032】請求項13記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基が水酸基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、メラミン樹脂及び尿素樹脂の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなるものである。

【0033】請求項14記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がカルボキシル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多官能イソシアネート化合物、多官能エポキシ化合物及び多官能アジジン化合物の群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなるものである。

【0034】請求項15記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がシリル基であり、これと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が、多価ヒドロシリル化合物、多価ヒドロジェンシリコン化合物、多価アルコキシシリル化合物及びシリカの群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有してなるものである。

【0035】請求項16記載の発明の硬化性組成物は、請求項1～8又は9記載の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端の官能基がビニル基であり、これと、分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個含有するビニル系単量体とを含有してなるものである。

【0036】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基は、経時的に遊離するものでなければ特に限定されるものではないが、例えば、水酸基、カルボキシル基、シリル基、アルケニル基、ハロゲン基、アミノ基、チオニル基、エポキシ基、エチニル基、メルカプト基、オキサゾリン基、マレイミド基、アズラクトン基等が挙げられる。中でも、水酸基、カルボキシル基、シリル基及びアルケニル基は好適に用いられる。

【0037】上記シリル基としては、特に限定されるも

10

のではないが、例えば、トリヒドロシリル基、メチルジヒドロシリル基、ジメチルヒドロシリル基、エチルジヒドロシリル基、ジェチルヒドロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、ジェチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、ジェチルエトキシシリル基、トリ（イソプロポキシ）シリル基、トリ（*n*-ブトキシ）シリル基等が挙げられる。

【0038】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、分子の末端付近にアミド基を有することを特徴としている。このため、末端官能基の種類によっては末端官能基同士や、末端官能基と反応可能な化合物との反応性が高められる。例えば、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基が水酸基であり、これとイソシアネート化合物とを反応させる場合には、水酸基付近にアミド基があることで触媒として作用し、その反応性はアミド基が無い場合に比較して高くなる。また、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基がアルコキシシリル基の場合には、アルコキシシリル基付近にアミド基があることでアルコキシシリル基同士の反応性が高められる。また、この末端にアルコキシシリル基をもつビニル系重合体を含む硬化性組成物は、硬化に要する時間が短縮されるため、硬化物の強度が早期に発現し施工性に優れる。特に R^2 が水素原子の場合は、得られるビニル系重合体が末端付近に2級アミンを有した構造となり、硬化反応が促進されやすくなる。

【0039】本発明で用いられるビニル系単量体は、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体の鎖延長又は網状化した硬化物は、透明性に優れ、耐候性、耐熱性、耐水性に優れ、且つ、接着性に優れたものである。上記性能は、他のビニル系単量体と組み合わせで用いられた場合にあって、(メタ)アクリル酸エステルの割合が50重量%以上であれば、上記各性能の改善効果が認められ、(メタ)アクリル酸エステル100%とすれば、上記各性能は顕著に改善される。

【0040】上記(メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸*n*-ヘキシル、(メタ)アクリル酸イソヘキシル、(メタ)アクリル酸*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシ

11

ル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、キシル、(メタ)アクリル酸3-メトキシプロピル、炭素数1~20のアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された(メタ)アクリル酸フルオロアルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸エステルは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0041】上記(メタ)アクリル酸エステルにかえて、(メタ)アクリロニトリルを主成分として用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体の鎖延長又は網状化した硬化物は、耐油性、ガスバリア性に優れたものになる。上記性能は、他のビニル系単量体と組み合わせて用いられた場合にあって、(メタ)アクリロニトリルの割合が50重量%以上であれば、上記各性能の改善効果が認められ、(メタ)アクリロニトリル100%とすれば、上記各性能は顕著に改善される。

【0042】請求項1~3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式(1)~(3)において、(C、R¹、R²、R³)成分中、R¹、R²及びR³の内、いずれかは、-Ar-型又は-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環(但し、Arは芳香族基、Rは脂肪族基を表す)をとり得るが、Arは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環等の芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環であり、Rは、アラルキル基に相当する-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環を意味するものである。

【0043】又、請求項4~6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式における-Ar-型又は-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環についても一般式(1)~(3)における同様の内容である。

【0044】請求項1~6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を表す一般式(1)~(3)において、(C、R¹、R²、R³)成分中、R¹、R²及びR³としては、水素、ハロゲン、炭素数1~20のアルキル基、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、C(=Y)NR⁴R⁵、C(=Y)R⁶、カルボン酸クロライド基、水酸基、シアニ基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数2~20のアルキニル基、好ましくは2~6のアルケニル基またはアルキニル基、より好ましくはビニル基、オキシラニル基、グリシジル基、アリール基、アリール基、-Ar-型又は-(Ar-R)-型芳香族環もしくは-(R-Ar-R)-型芳香族環(但

(7)

特開2001-163918

12

し、Arは芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環、Rは脂肪族基を表す)、ヘテロシクリル基、アラルキル基、アラルケニル基、水素原子の1個から全部までがハロゲン原子と置換した炭素数1~6のアルキル基、及び炭素数1~4のアルコキシ基、アリール基、ヘテロシクリル基、C(=Y)NR⁴R⁵、C(=Y)R⁶の群から選ばれる1個から3個の基で置換された炭素数1~6のアルキル基、オキシラニル基又はグリシジル基が挙げられるが、R¹、R²及びR³が共に水素をとり得るのは2個以下である。R⁴は、水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルケニル基、アリール基、フェニル基、ベンジル基のいずれかを表し、R⁵は、炭素数1~20のアルキル基(好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基)もしくはその主鎖中又は側鎖中にエステル基、アミド基、アミノ基、ウレタン基、メルカプト基、ビニル基及びベンゼン環からなる群から選ばれた1個以上の極性基又は芳香族環を含む炭素数1~20のアルキル基(好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基)のいずれかを表す。尚、Yは、NR⁴又は酸素原子であり、NR⁴R⁵は、R⁴及びR⁵が共に窒素原子に結合した炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のシクロアルキル基、もしくはR⁴及びR⁵が結合して炭素数2~5のアルキレン基を形成し、窒素原子と3~6員の環状基を形成し又は側鎖を有する3~6員の環状基を形成したものを表し、R⁶は炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、アリールオキシ基またはヘテロシクリルオキシ基であり、R⁷は水素、直鎖又は分枝の炭素数1~20のアルキル基又はアリール基を表す。

【0045】上記アリール基としてはフェニル、ナフチル、フェナントリル、フェナレニル、アントラセニル、トリフェニレニル、フルオランテニル、プレニル、ペンタセニル、クリセニル、ナフタセニル、ヘキサフェニル、ビセニル、及びビリレニル(好適にはフェニル及びナフチル)をいい、ここで各々の水素原子は炭素数1~20のアルキル(好適には炭素数1~6そしてより好適にはメチル)、水素原子の各々が独立してハロゲン化物(好適にはフッ化物もしくは塩化物)により置換された炭素数1~20のアルキル(好適には炭素数1~6そしてより好適にはメチル)、炭素数1~20のアルケニル、炭素数1~20のアルキニル、炭素数1~6のアルコキシ、炭素数1~6のアルキルチオ、炭素数3~8のシクロアルキル、フェニル、ハロゲン、NH₂、炭素数1~6のアルキルアミノ、炭素数1~6のジアルキルアミノ、並びに1~5個のハロゲン原子及び/又は炭素数1~4のアルキル基で置換されたフェニルにより置換されていてもよい。([「アリール」の定義は「アリールオキシ」及び「アラルキル」中のアリール基にも定義される。)それ故、上記の置換基の一つでフェニルは1~5個置換されていてもよくそしてナフチルは1~7個置換

13

されていてもよい（好適にはアリール基が置換される場合には1〜3個置換される。）より好適には「アリール」はフェニル、ナフチル、フッ素又は塩素で1〜5個置換されたフェニル並びに炭素数1〜6のアルキル、炭素数1〜4のアルコキシ及びフェニルよりなる群から選択された置換基で1〜3個置換されたフェニルをいう。最も好適には「アリール」はフェニル、トリル、及びメトキシフェニルをいう。

【0046】上記-Ar-型又は-(Ar-R)-型芳香族環もしくは-(R-Ar-R)-型芳香族環におけるArとしては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ビフェニル環等の芳香族環もしくは1個以上の置換基を有する芳香族環であり、Rとしては、アルキル基に相当する-Ar-R-型もしくは-R-Ar-R-型芳香族環を意味するものである。

【0047】上記ヘテロシクリル基としては、ピリジル、フリル、ピロリル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラニル、インドリル、イソインドリル、インダゾリル、ベンゾフリル、イソベンゾフリル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、クロメニル、キサンテニル、プリニル、プテリジニル、キノリル、イソキノリル、フタラジニル、キナゾリニル、キノサリニル、ナフチリジニル、フェノキサチエニル、カルバゾイル、シノリニル、フェナンスリジニル、アタリジニル、1,10-フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、フェノチアジニル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、イソチアゾリル、及び当該技術の専門家に既知のこれらの水素化形態をいう。好適なヘテロシクリル基にはピリジル、フリル、プロリル、チエニル、イミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、ピラニルおよびインドリルが含まれ、最も好適なヘテロシクリル基はピリジルである。

【0048】上記アルケニル基としては、アリール基置換されたアルケニル基を表し、ここでアリール基は上記に挙げた通りであり、アルケニル基は1個又は2個の炭素数1〜6のアルキル基および/又はハロゲン原子で置換されていてもよいビニル基を表す。

【0049】上記炭素数1〜20のアルキル基、炭素数2〜20のアルケニル基、炭素数2〜20のアルキニル基、炭素数1〜20のアルコキシ基の炭素数が20よりも大きくなると、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を含む硬化性組成物の接着性が悪くなる恐れがある。

【0050】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の分子量は、特に限定されるものではないが、余り小さいと上記重合体を含有する硬化性組成物を硬化させるために多量の硬化剤が必要になり、実用的でなく、余り大きいと硬化性が低下し、硬化時間が長くなったり、

(8)

特開2001-163918

14

硬化が十分に行われないために硬化物特性を低下させる等、硬化物の生産性や品質の低下をきたすので、数平均分子量で好ましくは500〜100,000、更に好ましくは500〜50,000である。

【0051】又、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の末端官能基導入率は、特に限定されるものではないが、あまり低いと硬化が十分に行われないために硬化物特性を低下させるおそれがあるので、好ましくは90%以上である。

【0052】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は、特に限定されるものではないが、好ましくは、芳香族環の側鎖の炭素原子に結合したヨウ素原子を分子内に少なくとも1個含有するヨウ素含有化合物を連鎖移動剤として用い、ビニル系単量体を重合し、次いで、得られた重合体に一般式NH(R')-R^x-X(式中、X、R'及びR^xは、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一である。)で表されるアミン化合物を反応させ、分子末端に官能基を導入する末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法が挙げられる。

【0053】上記ヨウ素含有化合物を構成する芳香族環は、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族環が挙げられ、これらの芳香族環には、炭素原子で芳香族環に結合した1個以上の置換基を有し、該置換基の炭素原子を介して少なくとも1個以上のヨウ素原子を結合している。又、上記芳香族環には、ラジカル重合反応を阻害するものでなければ、上記以外の置換基を有するものである。これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシル基、チオニル基等が挙げられ、これらは単一種で存在してもよいが、2種以上存在してもよい。

【0054】上記構造でヨウ素原子が結合したヨウ素含有化合物は、ヨウ素原子が結合した炭素原子に、芳香族環等からなる電子供与基が結合しているので、炭素-ハロゲン結合の結合エネルギーが低下し、炭素-ハロゲン結合のラジカル解離を起こり易くしている。更に、上述のように電子供与基が芳香族環等からなるものであると、芳香族環のπ電子によるラジカル安定化効果が顕著に現れ、生成した炭素ラジカルの連鎖移動性が高くなり、所望重合反応の制御が容易となるものである。

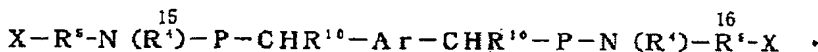
【0055】上記構造の連鎖移動剤として、一般式I C HR^m-Ar-CHRⁿI [Ar、R^mは、前記一般式(1)と同内容の基を表す。]を用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、前記一般式(1)型の、下記一般式(4)で表される構造となる。

【0056】

【化7】

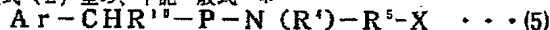
(9)

特開2001-163918

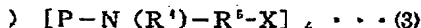


・・(4)

【0057】連鎖移動剤として、一般式 $Ar-CHR^{10}$ I [Ar, R¹⁰ は、前記一般式 (1) と同内容の基を表す。] を用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、前記一般式 (2) 型の、下記一般式 *



【0059】又、連鎖移動剤として、一般式 $Ar(-C$ ※体は、前記一般式 (3) 型の、下記一般式 (6) で表される構造となる。
 $HR^{10}I)(-CHR^{10}I) \cdots (-CHR^{10+2}I)(-CHR^{10+2}I)$ I [Ar, R¹⁰, Z は、前記一般式 (1) ~ (3) と同内容の基を表す。] を用いる場合、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、前記一般式 (2) 型の、下記一般式 (6) で表される構造となる。
 $Ar(-CHR^{10})(-CHR^{10}) \cdots (-CHR^{10+2})(-CHR^{10+2})$ I [化9]



【0061】連鎖移動剤として用いられるヨウ素含有化合物は、前記する置換基の炭素原子を介して少なくとも1個以上のヨウ素原子を結合している芳香族化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、1, 3-ビス(ヨードメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(ヨードメチル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(ヨードメチル)ベンゼン、ジフェニルジヨードメタン、4, 4'-ビス(ヨードメチル)ジフェニル、ビス(4-ヨードメチルフェニル)、2, 6-ビス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 4, 6, 8-テトラキス(ヨードメチル)ナフタレン、2, 6-ビス(ヨードメチル)アントラセン、9, 10-ビス(ヨードメチル)アントラセン、2, 4, 6, 8-テトラキス(ヨードメチル)アントラセン等が挙げられ、中でも、分子中に2個のヨウ素原子を含有する化合物が好適に用いられる。

【0062】上記芳香族環に結合し、ヨウ素原子を結合している置換基の炭素原子に、必要に応じて、上記以外の置換基を有するものであってもよい。これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ基、チオニル基等が挙げられ、これらは1種で存在してもよいが、2種が存在してもよい。

【0063】これらのヨウ素含有化合物の芳香族環には、ラジカル重合反応を阻害するものでなければ、必要に応じて、上記ヨウ素原子を結合していない置換基を有するものであってもよい。これらの置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ基、チオニル基等が挙げられ、これらは単一種で存在してもよいが、2種以上存在してもよい。

【0064】本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法において、ラジカル重合の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ラジカル重合開始剤の使用、放射線、可視光線、紫外線、レーザー光線等

の活性光線の照射、加熱等の手段を用いる方法が挙げられる。

【0065】上記ラジカル重合開始剤は、放射線、可視光線、紫外線、レーザー光線等の活性光線の照射、加熱又は酸化還元化学反応等の作用によって、ラジカルを発生する化合物であれば特に限定されるものではないが、例えば、パーオキシカーボネート、ジソプロピルパーオキシジカーボネート、ジオクチルパーオキシジカーボネート、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシビバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、 α -クミルパーオキシネオデカノエート、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ化合物；過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の無機過酸化物；過酸化水素-第1鉄系、過酸化ベンゾイル-ジメチルアニリン系、セリウム(IV)塩-アルコール系等のレッドックス開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤は、重合温度等の重合条件に応じて選択され、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0066】上記可視光線、紫外線等の活性光線の照射による重合反応の場合には、必要に応じて、アゾ化合物、過酸化物、カルボニル化合物、硫黄化合物、色素等からなる光増感剤の1種又は2種以上を組み合わせる添加してもよい。

【0067】上記ラジカル重合開始剤の使用量は、ラジカル重合を開始させる程度の量であれば特に限定されるものではないが、余り少ないと反応速度が遅くなり、又、重合率が低下し、余り多いと、重合反応の制御が難しくなるので、好ましくはヨウ素1モルに対し、0.0

(10)

特開2001-163918

17

2~20モル、より好ましくは0.05~10モルである。

【0068】上記ラジカル重合温度は、特に限定されるものではなく、一般的にラジカル重合に用いられる温度が用いられ、モノマーやラジカル重合開始剤の種類によってもこととなるが、好ましくは、-30~120℃である。

【0069】上記ラジカル重合の形態は、特に限定されるものではなく、一般的にラジカル重合に用いられる重合形態を用いることができる。これらの重合形態としては、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の重合形態が挙げられる。上記溶液重合に用いられる溶媒としては、上記ラジカル重合を阻害しないものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられ、これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0070】得られた重合体に反応させ、該重合体の分子末端に官能基を導入するためのアミン化合物としては、一般式 $\text{NH}(\text{R}^1)-\text{R}^2-\text{X}$ 〔式中、 X 、 R^1 及び R^2 は、いずれも一般式(1)における同符合の内容と同一である。〕で表されるアミン化合物が好適に用いられる。上記アミン化合物の二三の例を示せば、例えば、アミノエタノール、エチレンジアミン、グリシン、 α -アミノステレン、 β -アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられ、これらによって上記重合体の分子末端に、それぞれ水酸基、アミノ基、カルボキシル基、アルケニル基及びアルコキシシリル基が導入される。

【0071】請求項1~8又は9記載の発明で得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、これを主体としてなる硬化性組成物として用いることができる。上記硬化性組成物は、上記重合体が有する官能基の種類に応じて、硬化性成分として上記重合体単独で構成することもできるが、上記重合体及び上記重合体が有する末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物を硬化性成分として含有してなる構成とすることもできる。

【0072】上記硬化性組成物が、末端に官能基を有するビニル系重合体と上記重合体が有する末端の官能基と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物とを硬化性成分として含有してなる構成の場合、末端に官能基を有するビニル系重合体と上記重合体の官能基

(X)と上記Xと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物の官能基(A)との混合モル比は、余りXのモル比が多くなると硬化が十分に行われず、得られる硬化物の強度が低下し、余りAのモル比が多くなると

18

硬化が進み過ぎて、得られる硬化物の伸びが低下したり、未反応の上記Xと反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物が大量に硬化物中に残り、発泡の原因になったり、ブリードして表面を汚染したり、接着性を低下させたりするので、好ましくは10~0.1、より好ましくは5~0.2、更に好ましくは3~0.5である。

【0073】上記重合体の官能基(X)が水酸基である請求項13記載の発明の硬化性組成物に、上記重合体以外の、分子内に水酸基を有する他の重合体が配合されてもよい。上記分子内に水酸基を有する他の重合体としては、特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体等の各種ポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水添ポリブタジエンポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、フッ素ポリオール、フェノール系ポリオール、ポリマーポリオール等が挙げられる。

【0074】上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物のうち、上記多官能イソシアネート化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、トリレンジイソシアネート、水素化トリレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトリレンジイソシアネート付加物、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、メチレンビス(4-フェニルメタン)トリイソシアネート、キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ナフトレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わせられて併用されてもよい。

【0075】又、上記重合体と多官能イソシアネート化合物の硬化反応を制御するため、必要に応じて、有機錫や第3級アミン等の触媒が用いられてもよい。上記硬化反応は、特に限定されるものではないが、好ましくは温度条件0~300℃、より好ましくは25~200℃、硬化時間10秒~10日間である。

【0076】上記重合体の官能基(X)がカルボキシル基である請求項14記載の発明の硬化性組成物において、上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物のうち、上記多官能イソシアネート化合物は、前項の硬化性組成物と同様、特に限定されるものではないが、例えば、前項で記載した多官能イソシアネート化合物が挙げられる。

(11)

特開2001-163918

19

【0077】又、上記多官能エポキシ化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、ビスフェノールA、エピクロロヒドリン型のエポキシ樹脂、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジグリシジリアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジリアミノメチル)シクロヘキサン等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0078】又、上記多官能アジリジン化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、N, N-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオネート、イソフタロイル-1-(2-メチルアジリジン)等が挙げられる。これらは、単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0079】又、上記分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

【0080】上記重合体の官能基(X)がシリル基である請求項15記載の発明の硬化性組成物において、上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物のうち、上記多価ヒドロシリル化合物又は多価ヒドロジェンシリコーン化合物は、特に限定されるものではないが、公知の多価ヒドロシリル化合物又は多価ヒドロジェンシリコーン化合物のいずれも用いることができる。又、上記多価アルコキシシリル化合物、特に限定されるものではないが、例えば、公知の多価アルコキシシリル化合物のいずれも用いることができる。

【0081】上記多価ヒドロシリル化合物及び多価アルコキシシリル化合物におけるシリル基としては、例えば、トリヒドロシリル基、メチルジヒドロシリル基、エチルジヒドロシリル基、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、トリ(イソプロポキシ)シリル基、トリ(n-プロポキシ)シリル基、トリ(n-ブトキシ)シリル基等が挙げられる。

20

【0082】上記重合体の官能基(X)がビニル基である請求項16記載の発明の硬化性組成物において、上記重合体の末端の官能基(X)と反応可能な官能基を分子中に2個以上含有する化合物の、上記分子内に重合性不飽和基を少なくとも1個有するビニル系単量体は、特に限定されるものではないが、例えば、前記する一般式

(1)において、Pで表される重合体もしくは共重合体を構成するラジカル重合可能なビニル系単量体と同じビニル系単量体等やその他の重合方式で重合可能なビニル系単量体等が挙げられる。

【0083】請求項11~15又は16記載の発明の硬化性組成物は、粘着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、樹脂改質剤、ゲルコート剤、人工大理石等の各種用途に供せられる。

【0084】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例を挙げ、更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0085】(実施例1) ブチルアクリレート100g、1, 4-ビス(ヨードメチル)ベンゼン4.0g、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル0.8g及びトルエン100gを1リットル容四ソセバラブルフラスコに秤取し、セバラブルカバー、攪拌翼、三方コック、冷却管、温度プローブを取り付けた後、重合容器内をバブリングにて窒素置換した。窒素ガスを流しながら、100rpmで攪拌し、重合容器内を60℃に維持し、5時間重合反応を続けた。5時間後の重合率は96%であった。

【0086】重合終了後、得られた重合体の末端基を交換するため、2-アミノエタノール3.0gを添加し、100℃で20時間反応させた後、前記未反応モノマー、上記末端基置換剤及び溶剤を150℃で減圧蒸留して除去し、更に、重合体をメタノールで洗浄し、100℃で5時間減圧乾燥して末端に官能基を有するビニル系重合体を作製した。

【0087】(実施例2~13)表1に各々記載するビニル系単量体、ヨウ素含有化合物、重合開始剤、触媒及び溶剤を用い、同表に記載する重合条件並びに末端基置換剤及び置換条件にて実施例1と同様にして末端に官能基を有するビニル系重合体を作製した。

【0088】

【表1】

(12)

特開2001-163918

21

22

	ビニル系単量体				溶剤	モノ官能化合物				触媒	重合条件 温度(°C) 時間	本発明の適用			処理条件
	重合成分					重合率(%)	重合成分	重合率(%)	重合成分			重合率(%)			
	St	EA	MA	EMA									EA	MA	
実施例 1	100				100	4.0				SnOct2	60℃×3時間	94	3.0		100℃×20時間
実施例 2		100			100		9.0				60℃×4.5時間	90	4.0		100℃×20時間
実施例 3	100				100			10.0			60℃×6時間	93	5.0		100℃×20時間
実施例 4	75	12			100	4.0					60℃×4時間	92	3.0		120℃×12時間
実施例 5		100			100	8.0					70℃×6時間	95	5.0		100℃×10時間
実施例 6		100			100		5.0				70℃×3時間	98	5.0		120℃×4時間
実施例 7		18	80	2	100	12.0					70℃×8時間	94	7.5		120℃×4時間
実施例 8					100	100	4.0				60℃×3時間	98	3.0		100℃×20時間
実施例 9	70		30		100	4.0					60℃×6時間	90	2.4		120℃×3時間
実施例 10		100			100	6.0					60℃×3時間	95	4.0		100℃×20時間
実施例 11	100				100	6.0					60℃×5時間	91		7.5	100℃×20時間
実施例 12		100			100			3.0			70℃×3時間	88		3.0	100℃×10時間
実施例 13			100			8.0				0.4	120℃×5時間	97			100℃×20時間

表1における記号の内容は以下の通りである

HA: アタリと離れて一エタムへ入る。

MA: メタクリル酸メチル

目A:アクリル酸ブチル

日人、アタリム國ヂタル

745:35.

MAC: アクリル酸

AN: アノキタ

ARJ-000001: NY

【0089】上記実施例1～13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）及び末端の官能基数は、以下に示す方法で測定した。測定結果は、表2に示す。

【0090】1. 数平均分子量、重量平均分子量及び分子量分布：テトラヒドロフランを溶離剤に用いたゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC、カラム：昭和化工社製、「KF-80M」（2本））を用いて測定し、ポリスチレン標準品換算で算出した。尚、実

施例8で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体についてのみ、5mM臭化リチウム/ジメチルホルムアミド溶液を溶離剤に用い、カラムは、昭和電工社製、「KD-805」及び「KD-802.5」に変更して測定した。

【0091】2. 末端の官能基数: JIS K 1557 に準拠し、実施例1~8の末端に官能基を有するビニル系重合体については、無水フタル酸のピリジン溶液でエステル化し、その過剰の試薬を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で滴定することによって定量した。表2に

50

(13)

特開2001-163918

23

は、上述のように定量した末端の水酸基のモル数及び前項の上記重合体の数平均分子量から、1分子に導入された末端の水酸基数を算出して示した。尚、実施例9で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のカルボキシル基数は、該重合体のトルエン/メタノール溶液に、指示薬としてチモールブルーのエタノール溶液を用い、水酸化ナトリウムメタノール溶液で滴定することによって定量した。

【0092】実施例10で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のアミン基数は、実施例1～8の水酸基数の定量と同様の定量法に拠った。実施例11*

		分子量 (Mn)	分子量分布 (Mw/Mn)	末端官能基 種類	末端官能基 数 (M/10 ⁴)
実 施 例	1	8500	1.70	-OH	1.9
	2	4700	1.77	-OH	1.9
	3	5000	1.74	-OH	2.8
	4	9500	1.73	-OH	1.8
	5	6100	1.50	-OH	1.9
	6	5700	1.59	-OH	2.0
	7	3200	1.55	-OH	1.8
	8	9500	1.80	-OH	1.9
	9	9000	1.73	-COOH	1.8
	10	9000	1.80	-NH ₂	1.9
	11	6500	1.70	-Si(OC ₂ H ₅) ₃	1.9
	12	12000	1.80	-Si(OC ₂ H ₅) ₃	0.9
	13	5900	1.61	-CH=CH ₂	1.8

24

*及び実施例12で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のトリメトキシシリル基数は、¹H-NMR測定でトリメトキシシリル基のモル数を求め、GPCで求めた数平均分子量から、重合体1分子当たりのシリル基の個数を算出した。又、実施例13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体の末端のビニル基は、実施例11及び実施例12のシリル基数の定量と同様の定量法に拠った。

【0093】

【表2】

【0094】(実施例14) 実施例1で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gに、トリメチロールプロパンのトリイレンジイソシアネート付加物(日本ポリウレタン社製、「コロネートL」)をイソシアネート基/水酸基モル比(-NCO)/(-OH)=1.2となるように加え、更に、ジブチル錫ジラウレート(2重量%トルエン溶液5gを加えた後、この溶液を十分に攪拌して混合し、硬化性組成物を作製した。上記硬化性組成物の一部をとって、離型処理したポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に塗布し、25℃、55%RH下に放置して経時でゲル分率を測定した。

【0095】上記硬化性組成物は、コロナ放電処理された厚さ38μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚さが25μmとなるように塗布し、150℃のオーブンで20分間加熱乾燥し、架橋された粘着剤層を有する粘着シートを作製した。

【0096】(実施例15) 実施例14で用いたトリメチロールプロパンのトリイレンジイソシアネート付加物に替えて、ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた

こと以外は、実施例14と同様にして硬化性組成物を作製し、粘着シートを作製した。

【0097】(比較例1) 実施例14で用いた実施例1で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体に替えて、両末端水酸基のポリプロピレングリコール[Mn=10000、水酸基価(KOHmg/g)=11.4]を用いたこと以外は、実施例14と同様にして硬化性組成物を作製し、粘着シートを作製した。

【0098】(比較例2) 実施例14で用いた実施例1で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体に替えて、両末端水酸基のポリブタジエン[Mn=3090、水酸基価(KOHmg/g)=30.4]を用いたこと以外は、実施例14と同様にして硬化性組成物を作製し、粘着シートを作製した。

【0099】実施例14、15及び比較例1、2で得られた硬化性組成物のゲル分率並びに得られた粘着シートの保持力及び粘着力を以下に示す方法で測定した。測定結果は表3に示す。

【0100】1. 保持力: JIS Z 0237に準拠

(14)

特開2001-163918

25

26

し、傾斜式ボールタック試験を0℃において行った。

* %RHの環境下で、引張試験機を用い、引張速度300 mm/分で180°剥離試験を行った。

【0101】2. 粘着力: JIS Z 0237に準拠し、試料をSUS#304鋼板に貼付し、2kgのローラーを一往復して圧着し、20分養生後、25℃、55%

【0102】

【表3】

	実施例		比較例		実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
	14	15	1	2	16	3	17	4	18	5
用途	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤	接着剤
ゲル分率 (%)										
23℃×1日	50	48	10	10						
23℃×3日	50	68	31	35	-	-	-	-	-	-
23℃×7日	75	73	55	62						
保持力 (ネジ付:0℃)	7	6	1	(脱離) <1	-	-	-	-	-	-
粘着力 (g/25mm;23℃)	780	900	200	150	-	-	-	-	-	-
T型剥離強度 (kg/25mm)	-	-	-	-	2.1	1.5	3.8	3.5	11.3	7.0
耐油試験 (T型剥離試験時)	-	-	-	-	-	-	88	65	-	-

【0103】本発明の硬化性組成物は、従来の両末端水酸基のポリプロピレングリコールやポリブタジエンを用いる比較例1、2の硬化性組成物に比べて、実施例1、4、15共に、ゲル分率の立ち上がりの速さが顕著であり、高い保持力と粘着力を示すことが分かる。

【0104】(実施例16) 実施例2で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gを、500mlのフラスコに秤取し、5torrの減圧下、120℃で30分間脱水した。これにジフェニルメタンジイソシアネートを用いてイソシアネート基/水酸基モル比 (-NCO) / (-OH) = 1、2となるように加え、80℃で4時間攪拌してイソシアネート末端アクリルポリマー (O) を合成し、同様に、実施例3で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体からイソシアネート末端アクリルポリマー (P) を合成した。

【0105】上記アクリルポリマー (O) 90g、アクリルポリマー (P) 10g及びジブチル錫ジラウレート0.1gを混練して接着剤を作製した。上記接着剤を、厚さ50μmのOPPフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布し、その上に厚さ50μmのOPPフィルムをラミネートし、この状態で40℃で7日間放置して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0106】(比較例3) アジピン酸57g、1,4-ブタンジオール7g、1,6-ヘキサンジオール36g及びチタンテトライソプロポキシド0.5gを、1リットル容四つ口セパラブルフラスコに秤取し、セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、温度プローブを取り付けた後、上記重合容器内を200℃で1時間攪拌し

た。次いで、反応系を5torrに減圧しつつ、270℃で8時間加熱攪拌を行い、重縮合を進行之せ、ポリエステル系重合体を得、溶剤に溶解して接着剤を作製した。得られた接着剤を実施例16と同様に厚さ50μmのOPPフィルム2枚を接着して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0107】上記実施例16の本発明の硬化性組成物を用いた接着剤は、比較例3に示された従来のポリエステル系接着剤に対して粘着力 (T型剥離試験) は著しく高いものであった。

【0108】(実施例17) 実施例2で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50g、実施例3で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体20g、実施例8で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体30g及び「コロネートL」4.5gを、トルエン200g/ジメチルホルムアミド100gの混合溶剤に溶解して接着剤を作製した。

【0109】得られた接着剤を、厚さ50μmのPETフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布し、120℃で10分間乾燥し、その上に厚さ50μmのPETフィルムをラミネートし、この状態で40℃で7日間放置して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。更に、耐油性試験として、上記試料を、80℃のJIS3号オイル (ゴム加工油) に72時間浸漬したものについても同様にT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0110】(比較例4) 比較例3で得られた接着剤を実施例17と同様に厚さ50μmのPETフィルム

(15)

特開2001-163918

27

2枚を接着して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0111】上記実施例17の本発明の硬化性組成物を用いた接着剤は、比較例3に示された従来のポリエステル系接着剤に対して優れた耐油性を有することが分かる。

【0112】(実施例18) ヒドロキシプロピルメタクリレート90g、酸性リン酸トリエチルエステル0.2g、 α -ブチルパーオキサイド5g、 p -ベンゾキノ0.1g、ヒドロキシアセトン1.5g及びABS樹脂(住友ノーガタック社製、「クララスチック2540A」)30gに、実施例13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体10gを加え、攪拌混合して接着剤を作製し、一般構造用圧延鋼板に刷毛塗りで塗布した。

【0113】上記接着剤のヒドロキシアセトン1.5gに替えて、バナジウムアセチルアセトナート1.5gを用いて接着剤を作製し、これと別の一般構造用圧延鋼板に刷毛塗りで塗布し、二枚の鋼板を接着剤塗布面が接するように貼り合わせ、23℃で1日間養生して試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0114】(比較例5) 実施例13で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体10gに替えて、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のジメタクリレート10gを用いたこと以外は、実施例18と同様にして2種類の接着剤を作製し、同様に二枚の鋼板を貼り合わせて試料を作成し、インストロンを用い、引張速度300mm/分でT型剥離試験を行った。試験結果は表3に示す。

【0115】上記実施例18の本発明の硬化性組成物を用いた接着剤は、比較例5に示された従来の2液アクリル系接着剤に対して優れた接着強度を有することが分かる。

【0116】(実施例19) アクリルポリオール(大日本インキ化学社製、「アクリディックDL-1573」、固形分55%)150g、二酸化チタン100

28

g、ジフェニルメタンジイソシアネート8.0g、ジブチル錫ジラウレート0.5g及びトルエン300gに、実施例6で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50gを加え、攪拌混合して硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)を作製した。

【0117】上記硬化性組成物をコロナ放電処理した厚さ75 μ mのOPPフィルム上に、乾燥後の厚さが25 μ mになるように塗布し、150℃のオーブンで20分間乾燥して塗膜を形成した。上記硬化性組成物の性能を評価するため、塗膜の縦横に10mm×10mmの大きさの基盤目状の切目を入れ、100個のマスを作り、該マス上にセロハンテープを貼り付けて引き剥がすクロスカット試験を行い、剥がれた塗膜のマスを測定した。又、上記塗装されたOPPフィルムを180度の角度に折り畳んだ後、これを元の状態に展開する曲げ試験を行い、塗膜の折目に白化や割れが発生したか否かを目視で試験し、白化や割れが認められないもの：○、白化や割れが発生したもの：×、の2段階で評価した。結果は表4に示した。

【0118】(実施例20) 実施例19の硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)のうち、アクリルポリオールの配合量を150gから100gに減量し、実施例6で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50gに替えて、実施例7で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gを用いたこと以外は、実施例19と同様にして硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)を作製し、同様にその性能を評価した。結果は表4に示した。

【0119】(比較例6) 実施例19の硬化性組成物(アクリルウレタン塗料)のうち、アクリルポリオールの配合量を150gから200gに増量し、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を配合しなかったこと以外は、実施例19と同様にして硬化性組成物(ウレタン塗料)を作製し、同様にその性能を評価した。結果は表4に示した。

【0120】

【表4】

(16)

特開2001-163918

29				30						
用 途	実 施 例		比 較 例	実 施 例				比 較 例		
	19	20	8	21	22	7	8	23	9	10
	塗 料			熱可塑性エラストマー				シーリング剤		
クマスカット試験 (100℃中の経過時間)	0	0	35	-	-	-	-	-	-	-
曲げ試験	○	○	×	-	-	-	-	-	-	-
破断強度 (kg/cm ²)	-	-	-	250	230	220	110	2.1	1.5	1.2
破断時伸び (%)	-	-	-	630	570	590	750	550	530	800
耐侯性試験 (耐熱老化率 %)	-	-	-	94	96	81	30	95	60	28

【0121】表4より明らかなように、実施例19及び実施例20の本発明の硬化性組成物を用いたアクリルウレタン塗料は、これを用いなかった比較例6の従来のアクリルウレタン塗料に比較して、塗膜の接着性及び耐曲げ性のいずれも極めて優れた性能を有することが分かる。

【0122】(実施例21) 実施例3で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体75g及び実施例5で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体25gに、イソホロンジイソシアネート2.5g及びジブチル錫ジラウレート0.5gを加え、プラストミルで200℃、20分間捏和混合して熱可塑性ポリブロック共重合体を作製した。

【0123】上記熱可塑性ポリブロック共重合体をプレス機を用いて厚さ1mmのシートを作製し、常態の物性試験(引張破断強さ、破断時伸び)及び耐侯性試験(強度保持率)に供した。上記物性試験は、JIS K 6301に準拠して行い、耐侯性試験は、サンシャインウエザオメーターを用いて、50℃、65%RHの環境下で紫外線照射して行った。試験結果は表4に示した。

【0124】(実施例22) 実施例8で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体50g、実施例9で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100g及びジブチル錫ジラウレート0.5gを、1リットル容四つ口セパラブルフラスコに秤取し、セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、温度プローブを取り付けた後、上記重合容器内を5torrに減圧しつつ、200℃で3時間加熱攪拌を行い、重縮合を進行させ、熱可塑性ポリブロック共重合体を作製した。得られた熱可塑性ポリブロック共重合体について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐侯性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0125】(比較例7) ナフタレンジカルボン酸ジメチル50g、アジピン酸30g、エチレングリコール50g及びチタンテトライソプロポキシド0.5gを、1リットル容四つ口セパラブルフラスコに秤取し、セパラブルカバー、攪拌翼、三方コック、温度プローブを取

り付けた後、上記重合容器内を200℃で1時間攪拌した。次いで、5torrに減圧しつつ、270℃で3時間加熱攪拌を行い、重縮合を進行させ、熱可塑性ポリブロック共重合体を作製した。得られた熱可塑性ポリブロック共重合体について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐侯性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0126】(比較例8) スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS、スチレン含有率35重量%)からなる熱可塑性エラストマーについて、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐侯性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0127】表4より明らかなように、実施例21及び実施例22の本発明の硬化性組成物を用いたアクリル系熱可塑性エラストマーは、これを用いなかった比較例7及び比較例8の従来の熱可塑性エラストマーに比較して、優れた常態の物性及び特に優れた耐侯性性能を有することが分かる。

【0128】(実施例23) 実施例11で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100g、炭酸カルシウム70g、二酸化チタン30g及びジブチル錫ジラウレート0.5gを、プラストミルで1時間捏和混合し、23℃、55%RHの環境下に3日間養生し、シーリング剤を作製した。得られたシーリング剤について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐侯性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0129】(比較例9) 実施例23の実施例11で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gに替えて、両末端アルコキシシリル基のポリプロピレングリコール100gを用いたこと以外は、実施例23と同様にしてシーリング剤を作製した。得られたシーリング剤について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐侯性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0130】(比較例10) 両末端水酸基ポリプロピレングリコール[Mn=10000、水酸基価(KOHmg/g)=11.4]100gを、5torrの減圧下、100℃で加熱乾燥し、これにイソシアネート基/

31

水酸基（モル比）＝1.2になるようにジフェニルメタンジイソシアネートを加え、80℃で5時間反応させ、両末端イソシアネート基の湿気硬化型ポリプロピレングリコールポリマーを作製した。

【0131】実施例23の実施例11で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体100gに替えて、上記両末端イソシアネート基の湿気硬化型ポリプロピレングリコールポリマー100gを用いたこと以外は、実施例23と同様にしてシーリング剤を作製した。得られたシーリング剤について、実施例21と同様に常態の物性試験及び耐候性試験を行った。試験結果は表4に示した。

【0132】表4より明らかなように、実施例23の本発明の硬化性組成物を用いたシーリング剤は、これらを用いなかった比較例9及び比較例10の従来のシーリング剤に比較して、優れた常態の物性及び特に優れた耐候性性能を有することが分かる。

【0133】（実施例24）トルエン100g及びシリカ（日本アエロジル社製、「アエロジル200」、平均粒径30nm）5.0gをホモジナイザーで1時間攪拌して分散させ、これに実施例12で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体3.0gのトルエン溶液及びジブチル錫ジラウレート0.2gを添加し、更に3時間攪拌した後、遠心分離で固形分を取り出し、エタノールで3回洗浄し、80℃で2時間真空乾燥して改質シリカを作製した。

【0134】遠流冷却管と攪拌羽根を備え、窒素置換された500mlフラスコに、得られた改質シリカ3.0gをトルエン50g及びメチルメタクリレート（MMA）50gと共に加え、攪拌して分散させた。この分散液にアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.1gを加え、窒素ガスでバブリングして系中の溶存酸素を除いた後、60℃で8時間重合させてシリカ充填ポリメチルメタクリレート（PMMA）を作製した。

【0135】得られたPMMAトルエン溶液を離型処理されたPRTフィルム上に、乾燥後の厚さが10μmになるように塗布し、110℃で10分間乾燥してシリカ充填PMMAフィルムを作製した。得られたシリカ充填PMMAフィルムの全光線透過率を測定したところ、90%であった。

【0136】（比較例11）実施例24のシリカ充填PMMA作製に際して、実施例12で得られた末端に官能基を有するビニル系重合体3.0gに替えて、オクタトリメトキシシラン2.0gを用いて表面改質シリカを作製したこと以外は、実施例24と同様にしてシリカ充填PMMAを重合し、シリカ充填PMMAフィルムを作製した。得られたシリカ充填PMMAフィルムの全光線透過率を測定したところ、78%と、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体を用いたシリカ充填PMMAフィルムに比較して著しく光学的特性の低劣なものであった。

(17)

特開2001-163918

32

【0137】

【発明の効果】請求項1記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、架橋による網状化だけでなく、末端官能基による鎖延長によって、伸びや引張強さに優れた樹脂が得られ、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、ゲルコート剤、人工大理石等に好適に用いられる。又、本発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、高分子鎖の末端に存在するアミド基に起因し、鎖延長や硬化の反応が確実且つ容易となっており、これらの反応時間が短縮し、これらを含む成形材料や硬化性組成物を用いる製造作業や施工工事の作業性や施工性を極めて良好なものとする。

【0138】請求項2記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、前記する末端官能基による鎖延長効果を奏し、又、特に片末端に官能基を有するビニル系重合体は、末端に官能基を利用した樹脂改質剤や界面活性剤として、従来の低分子量型では得られない顕著な機能を奏し得るものであり、更に、異なる組成の樹脂同士のカップリングにより、所謂AB型のブロックポリマーが合成でき、同様に樹脂改質剤或いは相溶化剤として有効に利用できる。

【0139】請求項3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、前2項に記載する効果を奏し得るものであって、所謂星型ポリマーとして、末端官能基による鎖延長によって、架橋密度の過剰な増加が抑制されてバランスのとれた優れた樹脂が得られ、粘接着剤、シーリング剤、弾性接着剤、塗料、発泡体、フィルム、熱可塑性エラストマー、制振材、各種成形材料、ゲルコート剤、人工大理石等に好適に用いられる。

【0140】請求項4記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、請求項1記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0141】請求項5記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、請求項2記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0142】請求項6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、請求項3記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0143】請求項7記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、汎用性の高いラジカル重合を可能にし、請求項1～

50

(18)

特開2001-163918

33

34

6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0144】請求項8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、汎用性の高いラジカル重合を可能にし、請求項1～6記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0145】請求項9記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体は、上述のように構成されているので、硬化性能に優れ、請求項1～8記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体中、特に前記する優れた性能を顕著にするものである。

【0146】請求項10記載の発明の末端に官能基を有するビニル系重合体の製造方法は、上述のように構成されているので、炭素-ハロゲン結合のラジカル解離が起こり易く、且つ、芳香族環の π 電子によるラジカル安定化のため、生成した炭素ラジカルの連鎖移動性が高く、反応の制御が容易となるものであって、得られる末端に官能基を有するビニル系重合体は、いずれも前記するように優れた性能を示すのである。

【0147】請求項11記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、自ら硬化し、前記す*

* 諸用途において優れた性能を示すのである。

【0148】請求項12記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

【0149】請求項13記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

10 【0150】請求項14記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

【0151】請求項15記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

20 【0152】請求項16記載の発明の硬化性組成物は、上述のように構成されているので、前記する架橋剤ないしは鎖延長剤と組み合わせて硬化性組成物を構成し、前記する諸用途において優れた性能を示すのである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード(参考)
C 0 8 G	18/62	C 0 8 G	4 J 0 3 5
	59/40		4 J 0 3 6
	73/00		4 J 0 4 3
	77/38		4 J 1 0 0
C 0 8 L	61/24	C 0 8 L	61/24
	61/28		61/28

(19)

特開2001-163918

F ターム(参考) 4J002 BG01W BG04W BG05W BG06W
BG07W BG08W BG10W BG13W
CC16X CC18X CD01X CD05X
CD13X CP04X ER006 EU016
EX036 GH01 GJ01 GJ02
4J011 NA28 NB04 NB05
4J027 AA01 AA02 AA08 CB01 CB10
CC02 CC04 CC07 CD01 CD08
CD09
4J033 FA05 FA06 GA05 GA10
4J034 BA03 BA05 BA07 CA01 CA03
CA04 CA11 CA12 CA13 CA14
CA15 CA21 CA23 CA24 DB03
DB04 DF01 DF02 DF11 DF12
DG01 DG02 DG03 DG04 DG05
DG14 DK01 DK02 DK03 DP13
DP15 DP18 DP19 DQ04 DQ05
DQ09 HA01 HA06 HA07 HB11
HC01 HC02 HC03 HC11 HC12
HC13 HC22 HC46 HC52 HC61
HC63 HC64 HC65 HC66 HC67
HC68 HC70 HC71 HC73 QC01
QC05 QC08 RA07 RA08 RA10
RA12 RA15
4J035 CA02U CA022 CA06U CA06Z
GA02 LB01 LB02 LB03
4J036 AA01 AD01 AD08 AH05 AH07
AH18 AJ01 AJ02 AJ05 FB03
JA01 JA06 JA07 JA15
4J043 QB16 QB21 SA33 SA63 WA22
4J100 AJ02P AL03P AL04P AL05P
AL08P AL09P AL11P AM02P
AM15P BA03H BA03P BA05P
BA15P BA16H BA19P BA27P
BA29P BA34P BA38P BA40P
BA52P BA71H BA75P BA76P
BA77H BA77P BA78H BB00P
BB07P BB18P BC02P BC43P
BC48P BC49P BC53P BC54P
BC65P BC73P BC74P BC80P
BC83P CA31 DA01 FA04
HA35 HA62 HC43 HC47 HC77
JA01 JA03 JA28

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-163918

(43)Date of publication of application : 19.06.2001

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 2/38
C08F 8/32
C08F290/04
C08G 12/40
C08G 18/62
C08G 59/40
C08G 73/00
C08G 77/38
C08L 61/24
C08L 61/28

(21)Application number : 11-353152

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 13.12.1999

(72)Inventor : KAKEHI TAKAMARO
WAKIYA TAKESHI

(54) VINYL POLYMER HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT ENDS, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE VINYL POLYMER HAVING FUNCTIONAL GROUPS AT ENDS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vinyl polymer having functional groups at its ends, in which physical properties such as elongation and tensile strength attributable to chain extension are well balanced with durability such as resistance to heat and water attributable to a network structure and, furthermore, in which resins different in composition are coupled into an AB-type block polymer usable for the manufacture of a viscous adhesive, sealer, elastic adhesive, paint, foam, film, thermoplastic elastomer, damping material, various molding materials, resin modifier or the like; a method for manufacturing the same; and a curable composition containing a vinyl polymer having functional groups at its ends.

SOLUTION: The vinyl polymer having functional groups at its ends, the method for manufacturing the same, and the curable composition containing the vinyl polymer having functional groups at its ends involve formula (1), where X is -OH, -COOH, a silyl group, an alkenyl group, or an aryl group and P is a vinyl polymer whose ends connect to the end groups X through the intermediary of amine groups, etc., on both sides.

X-KENIRO-P (COKA ROKA) -P X-ROK-A
1.00

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

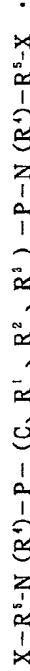
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with a following general formula (1).

[Formula 1]

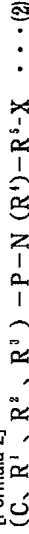


• • • (1)

[X express the basis of either a hydroxyl group, $-NR^6R^7$, a carboxyl group, a silyl group, a vinyl group, an alkenyl group or an aryl group among a formula, and P, Express independent or the copolymer of the vinyl system monomer in which a radical polymerization is possible, and (C, R¹, R², R³). In one side and the carbon atom of a polymer component or a copolymer component which are expressed with P, it joins together. Mean that P of another side has combined with either the above-mentioned carbon atom or R¹, R² and R³, and R³. Respectively Hydrogen, halogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the cycloalkyl group of the carbon numbers 3-8, C(=Y)NR⁶R⁷, C(=Y)R⁸, A carboxylic acid chloride group, a hydroxyl group, a cyano radical, the alkenyl group of the carbon numbers 2-20, The alkenyl group of the carbon numbers 2-20, a oxilanyl group, a glycidyl group, an allyl group, An aryl group, a -Ar-mold, -(Ar-R)-mold aromatic ring or -(R-Ar-R)-mold aromatic ring (however, the aromatic ring in which Ar has an aromatic ring or one or more substituents, and R express an aliphatic group), a heterocyclyl group, an aralkyl group, an ARARUKENIRU group, The alkyl group of the carbon numbers 1-6 which until all replaced by the halogen atom from one of the hydrogen atom, And although either the alkyl group of the carbon numbers 1-6 replaced by 1 to three bases chosen from the group of the alkoxy group of the carbon numbers 1-4, an aryl group, a heterocyclyl group, C(=Y)NR⁶R⁷, and C(=Y)R⁸, an OKIRANIRU group or a glycidyl group is expressed, It is two or less pieces that both R¹, R², and R³ can take hydrogen. R⁴ expresses hydrogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-6, the alkenyl group of the carbon numbers 1-6, an aryl group, a phenyl group, or benzyl, and R⁵. Either of the alkyl groups of the carbon numbers 1-20 containing one or more the polar groups or aromatic rings which were chosen from the group which consists of an ester group, an amide group, an amino group, a urethane group, a sulfinyl group, a vinyl group, and the benzene ring into the alkyl group of the carbon numbers 1-20, its main chain, or a side chain is expressed. Y is NR⁹ or an oxygen atom and NR⁶R⁷. The alkyl group of the carbon numbers 1-5 or the cycloalkyl group of the carbon numbers 1-5 which both R⁶ and R⁷ combined with the nitrogen atom, Or R⁶ and R⁷ join together and the alkylene group of the carbon numbers 2-5 is formed. The thing in which the annular group of 3 which forms a nitrogen atom and the annular group of 3 - 6 member, or has a side chain - 6 members was formed is expressed, R⁸ is an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an alkoxy group of the carbon numbers 1-20, an aryloxy group, or a heterocyclyl oxy group, and R⁹ expresses the alkyl group or aryl group of hydrogen, a straight chain, or the carbon numbers 1-20 of branching.]

[Claim 2] A vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with a following general formula (2).

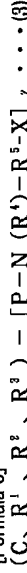
[Formula 2]



[Each of X, P and R¹ - R⁵ is the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1) among a formula, and (C, R¹, R², R³) mean having joined together in the polymer component or copolymer component expressed with P, and a carbon atom.]

[Claim 3] A vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with a following general formula (3).

[Formula 3]



[X, P and R¹ - R⁵ among a formula, All are the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1), and Z, Are an integer of 3-6 and (C, R¹, R², R³)-[P-N(R⁴)-R⁵-X]_Z. It means that joined together in at least one and a carbon atom among the polymer components or copolymer components which are expressed with Z P, and either a carbon atom, R¹, R² and R³ have combined the remaining P.]

[Claim 4] In a vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with the general formula (1) according to claim 1, (C, R¹, R², R³) CHR¹⁰-Ar-CHR¹¹, CHR¹⁰-(Ar-R)-CHR¹¹ or CHR¹⁰-(R-Ar-R)-CHR¹¹ (Ar among a formula) An aromatic ring and R which have an aromatic ring or one or more substituents express an aliphatic group, and R¹⁰ and R¹¹ express an alkyl group or an aryl group of straight chain shape of the carbon numbers 1-20, or branching respectively. A vinyl system polymer which has a functional group at the end according to claim 1 with which it is expressed.

[Claim 5] In a vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with the general formula (2) according to claim 2, (C, R¹, R², R³) Ar-CHR¹⁰, (Ar-R)-CHR¹⁰ or (R-Ar-R)-CHR¹⁰ (Ar among a formula) An aromatic ring and R¹⁰ which have an aromatic ring or one or more substituents express an alkyl group or an aryl group of straight chain shape of the carbon numbers 1-20, or branching. A vinyl system polymer which has a functional group at the end according to claim 2 with which it is expressed.

[Claim 6] In a vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with the general formula (3) according to claim 3, (C, R¹, R², R³)-Ar-(CHR¹⁰)-(CHR¹¹)...-(CHR^{10+z-2})-(CHR^{10+z-1})-(Ar-R)-(CHR¹⁰)...-(CHR^{10+z-2})-(CHR^{10+z-1}) or -(R-Ar-R)-(CHR¹¹)-(CHR¹⁰)-(CHR¹¹)...-(CHR^{10+z-2})-(CHR^{10+z-1}) [As for an aromatic ring in which Ar has an aromatic ring or one or more substituents, and Z, an integer of 3-6, R¹⁰, R¹¹, R^{10+z-2}, and R^{10+z-1} express an alkyl group or an aryl group of straight chain shape of the carbon numbers 1-20, or branching respectively among a formula. A vinyl system polymer which has a functional group at the end according to claim 3 expressed with 1.]

[Claim 7] That acrylic ester (meta) of a copolymer is independent or an independent or vinyl system polymer of a vinyl system monomer in which a radical polymerization is possible which has a functional group at the end which is a copolymer shown by P in a general formula which expresses with claims 1-5 or an end given in 6 a vinyl system polymer which has a functional group.

[Claim 8] That acrylonitrile (meta) of a copolymer is independent or an independent or vinyl system polymer of a vinyl system monomer in which a radical polymerization is possible which has a functional group at the end which is a copolymer shown by P in a general formula which expresses with claims 1-5 or an end given in 6 a vinyl system polymer which has a functional group.

[Claim 9] A vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-7 whose number average molecular weights are 500-50000, and whose end functional group introduction rates are not less than 90%, or the end given in 8.

[Claim 10] It is a manufacturing method of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9. A vinyl system monomer is polymerized and ranked second, using an iodine content compound which contains in intramolecular at least one iodine atoms combined with a carbon atom of a side chain of an aromatic ring as a chain transfer agent. It is general formula NH

(R⁴)-R⁵-X (X, R⁴, and R⁵ among a formula) to an obtained polymer. All are the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1). A manufacturing method of a vinyl system polymer which has a functional group at the end making an amine compound expressed react and introducing a functional group into a molecular terminal.

[Claim 11] A hardenability constituent which becomes considering a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 as the main ingredients.

[Claim 12] A hardenability constituent containing a compound which contains a functional group of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9, and the above-mentioned end, and a functional group in which a reaction is possible in [two or more] a molecule.

[Claim 13] A functional group of an end of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a hydroxyl group. The hardenability constituent according to claim 12 in which a compound which contains a functional group in which this and a reaction are possible in [two or more] a molecule contains at least one sort of compounds chosen from a group of a polyfunctional isocyanate compound, melamine resin, and urea resin.

[Claim 14] A functional group of an end of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a carboxyl group. The hardenability constituent according to claim 12 in which a compound which contains a functional group in which this and a reaction are possible in [two or more] a molecule contains at least one sort of compounds chosen from a group of a polyfunctional isocyanate compound, a polyfunctional epoxy compound, and a polyfunctional aziridine compound.

[Claim 15] A functional group of an end of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a silyl group. The hardenability constituent according to claim 12 in which a compound which contains a functional group in which this and a reaction are possible in [two or more] a molecule contains at least one sort of compounds chosen from a group of a multivalent hydrosilyl compound, a multivalent hydrogen silicone compound, a multivalent alkoxyisilyl compound, and silica.

[Claim 16] A hardenability constituent which a functional group of an end of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a vinyl group, and contains this and a vinyl system monomer which contains at least one polymerization nature unsaturation group in intramolecular.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPII are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

- [0001]
[Field of the Invention]This invention relates to the hardenability constituent containing the vinyl system polymer which has a functional group at the vinyl system polymer which has a functional group at the end, its manufacturing method, and said end.
- [0002]
[Description of the Prior Art]A bridge is constructed by using combining a hardening agent independent [the polymer which has a functional group at the end], or suitable, and giving the hardened material which was excellent in heat resistance, a water resisting property, other endurance, etc. is known.
- [0003]Since the chain extension not only by reticulated-izing by bridge construction but bridge construction of ends happens efficiently as compared with the polymer which has a functional group inside a molecule when it has a functional group in the both ends of the above-mentioned polymer, the amount object of polymers by which chain extension was carried out to straight chain shape can be formed, and resin excellent in elongation or tensile strength is obtained. Formation of the network structure by chain extension takes place easily by having a functional group at the end also in star shape polymer, it can control that crosslinking density becomes superfluous and resin of outstanding physical properties is obtained. About the polymer which has a functional group in one end, by the function as the resin modifier using the functional group of the end, or a surface-active agent, and different coupling of the resin of a presentation, the so-called block polymer of an AB type can be compounded, and the practical use as a resin modifier and a compatibilizer is expected similarly.
- [0004]About the rubber system polymer which has a functional group at the end, composition (Society of Rubber Industry, Japan.) of the telechelic polybutadiene composition by many living polymerization methods is made by the present, and according to living anionic polymerization The composition (JP.3-287613.A) of polychloroprene etc. which have a hydroxyl group in the both ends by the infiter method are reported in the 48th volume, No. 5, the 263rd page, and 1975.
- [0005]Polymer of a both-ends hydroxyl group like a polypropylene glycol is also used as the raw material of urethane application or a sealing material, and a modifier of epoxy adhesive.Polyethylene terephthalate and polyester resin like polycaprolactone are also used abundantly at the use of the same kind etc.
- [0006]However, especially (meta) about polar high vinyl system monomers other than the above containing acrylic ester and acrylonitrile (meta), the manufacturing method with a vinyl system polymer effective in an end which has a functional group using the high radical polymerization method of flexibility is in the actual condition which is not yet put in practical use.
- [0007]As a polymer which introduced the functional group into the end, for example to JP.5-255415.A. The synthesizing method of the acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends (meta) is indicated using alkenyl group content disulfide as a chain transfer agent. The acrylic polymer which has a hydroxyl group in both ends at JP.5-262808.A using the disulfide which has a hydroxyl group is compounded, further, the hydroxyl group of an end is used and the synthesizing method of the acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) is indicated.
- [0008]However, in the method indicated by JP.5-255415.A. In the method which was not easy for introducing a functional group into both ends certainly, and was indicated by JP.5-262808.A. In order to introduce a hydroxyl group into an end certainly, a lot of chain transfer agents must be used, it

leaves a manufacturing process top problem, and the manufacturing method with effective all cannot be good.

[0009]In recent years, research of living polymerization methods, such as living ionic polymerization and living radical polymerization, is done briskly. Control of a molecular weight and molecular weight distribution is possible for the polymer obtained by these living polymerization methods, and manufacture of the polymer which has a functional group at the end can perform it comparatively easily by changing the active group of a living end into arbitrary substituents. For example, the synthetic method of the acrylic acid macro monomer which has a functional group at the end by anionic polymerization (meta) is indicated by the Patent Publication Heisei No. 501883 [four to] gazette.

[0010]However, in order that in the case of anionic polymerization control of a termination reaction or a chain transfer reaction cannot be performed and a reaction may not progress in living, if it is neither an antiposic requirement nor a low temperature service as indicated by the above-mentioned gazette, It becomes difficult to change the active group of an end into arbitrary substituents, and it has the problem of being what lacks in practicality.

[0011]On the other hand, in living radical polymerization, compared with ionic polymerization, the predominance attracts attention to reaction controllability from viewpoints of the looseness of the reaction condition of what is a little inferior, the simple nature of operation, etc. For example, the manufacturing method of the acrylic polymer which has an alkenyl group at the end which used the organic sulfonyl halide compound as the initiator, and made the metal complex the catalyst (meta) is indicated by JP.9-272714.A. However, when a metal complex is made into a catalyst like the method indicated by the above-mentioned gazette, washing of the metal in the refining processes of resin is difficult, and is not practical.

[0012]

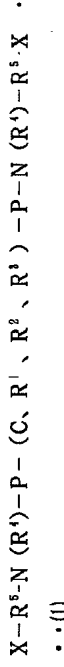
[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in view of the above-mentioned fact, and is ****. the purpose by making into block polymer of an AB type the resin of a presentation which is given with sufficient balance of physical properties boiled and depended, such as elongation and tensile strength, and endurance by reticulated-izing, such as heat resistance and a water resisting property, and is different by coupling. An adhesive, a sealing agent, elastic adhesives, a paint, foam, a film, thermoplastic elastomer, It is providing the hardenability constituent containing the vinyl system polymer which has a functional group at the vinyl system polymer which has a functional group at the end with which extensive uses, such as a sound deadener, various molding materials, and a resin modifier, can be presented, its manufacturing method, and said end.

[0013]

[Means for Solving the Problem]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 1 is expressed with a following general formula (1).

[0014]

[Formula 4]



[0015]X express the basis of either a hydroxyl group, $-NR^6R^7$, a carboxyl group, a silyl group, a vinyl group, an alkenyl group or an allyl group among a formula, and P, Express independent or the copolymer of the vinyl system monomer in which a radical polymerization is possible, and (C, R^1, R^2, R^3) . In one side and the carbon atom of a polymer component or a copolymer component which are expressed with P, it joins together, Mean that P of another side has combined with either the above-mentioned carbon atom or R^1, R^2 and R^3 , and R^1, R^2 , and R^3 , Respectively Hydrogen, halogen, the alkyl group of the carbon numbers 1-20, the cycloalkyl group of the carbon numbers 3-8, $C(=Y)NR^6R^7$, $C(=Y)R^8$, A carboxylic acid chloride group, a hydroxyl group, a cyano radical, the alkenyl group of the carbon numbers 2-20, The alkenyl group of the carbon numbers 2-20, a oxilanyl group, a glycidyl group, an allyl group, an aryl group, a $-Ar$ -mold, $-(Ar-R)$ -mold aromatic ring or $-(R-Ar-R)$ -mold aromatic ring (however, the aromatic ring in which Ar has an aromatic ring or one or more

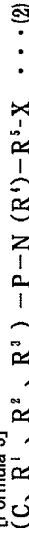
substituents, and R express an aliphatic group), a heterocyclyl group, an aralkyl group, an ARARUKENIRU group. The alkyl group of the carbon numbers 1-6 which until all replaced by the halogen atom from one of the hydrogen atom. And although either the alkyl group of the carbon numbers 1-6 replaced by 1 to three bases chosen from the group of the alkoxy group of the carbon numbers 1-4, an aryl group, a heterocyclyl group, C(=Y) NR⁶R⁷, and C(=Y) R⁸, an OKIRANIRU group or a glycidyl group is expressed, it is two or less pieces that both R¹, R², and R³ can take hydrogen.

[0016]R⁴ expresses hydrogen, an alkyl group of the carbon numbers 1-6, an alkenyl group of the carbon numbers 1-6, an aryl group, a phenyl group, or benzyl, and R⁵. Either of the alkyl groups of the carbon numbers 1-20 containing one or more polar groups or aromatic rings which were chosen from a group which consists of an ester group, an amide group, an amino group, a urethane group, a sulfhydryl group, a vinyl group, and the benzene ring into an alkyl group of the carbon numbers 1-20, its main chain, or a side chain is expressed. Y is NR⁹ or an oxygen atom and NR⁶R⁷. An alkyl group of the carbon numbers 1-5 or a cycloalkyl group of the carbon numbers 1-5 which both R⁶ and R⁷ combined with a nitrogen atom. Or R⁶ and R⁷ join together and an alkylene group of the carbon numbers 2-5 is formed. A thing in which an annular group of 3 which forms a nitrogen atom and an annular group of 3-6 member, or has a side chain-6 members was formed is expressed. R⁸ is an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an alkoxy group of the carbon numbers 1-20, an aryloxy group, or a heterocyclyl oxy group, and R⁹ expresses an alkyl group or an aryl group of hydrogen, a straight chain, or the carbon numbers 1-20 of branching.]

[0017]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 2 is expressed with a following general formula (2).

[0018]

[Formula 5]

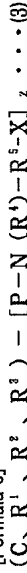


[0019][Each of X, P and R¹ - R⁵ is the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1) among a formula, and (C, R¹, R², R³) mean having joined together in the polymer component or copolymer component expressed with P, and a carbon atom.]

[0020]The vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 3 is expressed with a following general formula (3).

[0021]

[Formula 6]



[0022][X, P and R¹ - R⁵ among a formula, All are the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1), and Z, Are an integer of 3-6 and (C, R¹, R², R³)-[P-N(R⁴)-R⁵-X]_z. It means that, joined together in at least one and a carbon atom among the polymer components or copolymer components which are expressed with Z, P, and either a carbon atom, R¹, R² and R³ have combined the remaining P.]

[0023]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 4, In a vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with the general formula (1) according to claim 1, (C, R¹, R², R³) are CHR¹⁰-Ar-CHR¹⁰-CHR¹⁰-(Ar-R)-CHR¹¹ or CHR¹⁰-(R-Ar-R)-CHR¹¹ (Ar among a formula). An aromatic ring and R which have an aromatic ring or one or more substituents express an aliphatic group, and R¹⁰ and R¹¹ express an alkyl group or an aryl group of straight chain shape of the carbon numbers 1-20, or branching respectively. It is expressed.

[0024]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 5, In a vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with the general formula (2) according to claim 2, (C, R¹, R², R³) Ar-CHR¹⁰, It is expressed with (Ar-R)-CHR¹⁰ or (R-Ar-R)-CHR¹⁰ (an aromatic ring in which Ar has an aromatic ring or one or more substituents, and R¹⁰ express an alkyl group or an aryl group of straight chain shape of the carbon numbers 1-20, or

branching among a formula.)

[0025]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 6, In a vinyl system polymer which has a functional group at the end expressed with the general formula (3) according to claim 3, (C, R¹, R², R³) are -Ar(s) (-CHR¹⁰) (-CHR¹¹), -- (-CHR^{10+z-2}) (-CHR^{10+z-1}), - (Ar-R)- (-CHR¹⁰) ... (-CHR^{10+z-2}) (-CHR^{10+z-1}) or -(R-Ar-R) (-CHR¹¹) (-CHR¹⁰) (-CHR¹¹)--- (-CHR^{10+z-2}) (-CHR^{10+z-1}) [As for an aromatic ring in which Ar has an aromatic ring or one or more substituents, and Z, an integer of 3-6, R¹⁰, R¹¹, ..., R^{10+z-1} express an alkyl group or an aryl group of straight chain shape of the carbon numbers 1-20, or branching respectively among a formula. It is expressed with.]

[0026]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 7, In a general formula which expresses with claims 1-5 or an end given in 6 a vinyl system polymer which has a functional group, it is that acrylic ester (meta) of a copolymer is independent or what of a vinyl system monomer which is shown by P and in which a radical polymerization is possible is independent or that is a copolymer.

[0027]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 8, In a general formula which expresses with claims 1-5 or an end given in 6 a vinyl system polymer which has a functional group, it is that acrylonitrile (meta) of a copolymer is independent or what of a vinyl system monomer which is shown by P and in which a radical polymerization is possible is independent or that is a copolymer.

[0028]In a vinyl system polymer in which a vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 9 has a functional group at claims 1-7 or the end of an invention given in 8, number average molecular weights are 500-50000, and an end functional group introduction rate is not less than 90%.

[0029]A manufacturing method of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 10, It is a manufacturing method of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9, It is general formula NH(R⁴)-R⁵-X to a polymer which polymerized and was produced by ranking second in a vinyl system monomer, using an iodine content compound which contains in intramolecular at least one iodine atoms combined with a carbon atom of a side chain of an aromatic ring as a chain transfer agent. [Each of X, R⁴, and R⁵ is the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1) among a formula. An amine compound expressed with] is made to react, and a functional group is introduced into a molecular terminal.

[0030]A hardenability constituent of the invention according to claim 11 becomes considering a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 as the main ingredients.

[0031]A hardenability constituent of the invention according to claim 12 contains a compound which contains a functional group of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9, and the above-mentioned end, and a functional group in which a reaction is possible in [two or more] a molecule.

[0032]A functional group of an end of a vinyl system polymer in which a hardenability constituent of the invention according to claim 13 has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a hydroxyl group. A compound which contains a functional group in which this and a reaction are possible in [two or more] a molecule contains at least one sort of compounds chosen from a group of a polyfunctional isocyanate compound, melamine resin, and urea resin.

[0033]A functional group of an end of a vinyl system polymer in which a hardenability constituent of the invention according to claim 14 has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a carboxyl group. A compound which contains a functional group in which this and a reaction are possible in [two or more] a molecule contains at least one sort of compounds chosen from a group of a polyfunctional isocyanate compound, a polyfunctional epoxy compound, and a polyfunctional aziridine compound.

[0034]A functional group of an end of a vinyl system polymer in which a hardenability constituent of the invention according to claim 15 has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a silyl group. A compound which contains a functional group in which this and a reaction are possible in [two or more] a molecule contains at least one sort of compounds chosen from a group of a

multivalent hydrosilyl compound, a multivalent hydrogen silicone compound, a multivalent alkoxy silyl compound, and silica.

[0035]A functional group of an end of a vinyl system polymer which has a functional group at claims 1-8 or the end given in 9 is a vinyl group, and a hardenability constituent of the invention according to claim 16 contains this and a vinyl system monomer which contains at least one polymerization nature unsaturation group in intramolecular.

[0036]An end functional group of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention, Especially if it does not separate temporally, it is not limited, but a hydroxyl group, a carboxyl group, a silyl group, an alkyl group, a halogen group, an amino group, a thionyl group, an epoxy group, an ethynyl group, a sulfinyl group, an oxazoline group, a maleimide group, an azlactone group, etc. are mentioned, for example. Especially, a hydroxyl group, a carboxyl group, a silyl group, and an alkyl group are used suitably.

[0037]Especially as the above-mentioned silyl group, although not limited, for example A trihydro silyl group, A methyl dihydrosilyl group, a dimethyl hydrosilyl group, an ethyl dihydrosilyl group, A diethyl hydrosilyl group, a trimethoxysilyl group, a methyl dimethoxy silyl group, A dimethyl methoxy silyl group, an ethyl dimethoxy silyl group, a diethyl methoxy silyl group, A triethoxy silyl group, a methyl diethoxy silyl group, a dimethylethoxy silyl group, an ethyldiethoxy silyl group, a diethylethoxy silyl group, the Tori (isopropoxy) silyl group, the Tori (n-butoxy) silyl group, etc. are mentioned.

[0038]A vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention is characterized by having an amide group near the end of a molecule. For this reason, depending on a kind of end functional group, the reactivity of end functional groups, and an end functional group and a compound in which a reaction is possible is improved. For example, an end functional group of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention is a hydroxyl group, and it acts as a catalyst because an amide group is near a hydroxyl group in making this and an isocyanate compound react, and the reactivity becomes high as compared with a case where there is no amide group. When an end functional group of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention is alkoxy silyl groups, the reactivity of alkoxy silyl groups is improved because an amide group is near alkoxy silyl groups. Since time which hardening takes is shortened, intensity of a hardened material is revealed at an early stage, and a hardenability constituent containing a vinyl system polymer which has alkoxy silyl groups in this end is excellent in workability.

When especially R⁴ is a hydrogen atom, a vinyl system polymer obtained serves as structure with secondary amine near an end, and a hardening reaction becomes easy to be promoted.

[0039]Although a vinyl system monomer in particular used by this invention is not limited, For example, when using acrylic ester (meta) as the main ingredients, chain extension or a hardened material made reticulated of a vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained is excellent in transparency, and excellent in weatherability, heat resistance, and a water resisting property, and excellent in an adhesive property. The above-mentioned performance occurs, when used combining other vinyl system monomers, if a rate of acrylic ester (meta) is 50 % of the weight or more, an improvement effect of each above-mentioned performance will be accepted, and if it is considered as 100% of acrylic ester (meta), each above-mentioned performance will improve notably.

[0040]Especially as the above-mentioned (meta) acrylic ester, although not limited, For example, methyl acrylate (meta), ethyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) n-propyl, (Meta) Acrylic acid isopropyl, acrylic acid (meta) n-butyl, (Meta) Isobutyl acrylate, acrylic acid (meta) tert-butyl, (Meta) Acrylic acid pentyl, acrylic acid (meta) n-hexyl, acrylic acid (meta) isohexyl, (Meta) Acrylic acid tolyl, Decyl acrylate, acrylic acid (meta) dodecyl, acrylic acid (meta) phenyl, (Meta) Acrylic acid tolyl, acrylic acid (meta) benzyl, acrylic acid (meta) stearyl, (Meta) Acrylic acid 2-hydroxyethyl, KISHIRU, acrylic acid (meta) 3-methoxy propyl, Acrylic acid (meta) fluoro alkyl ester, acrylamide (meta), acrylic acid (meta), etc. by which some or all of an alkyl group of a hydrogen atom was replaced with a fluorine atom are mentioned. [of the carbon numbers 1-20] Two or more sorts may be put together and these (meta) acrylic ester may be used together, although it may be used independently.

[0041]When changing to the above-mentioned (meta) acrylic ester and using acrylonitrile (meta) as the main ingredients, chain extension or a hardened material made reticulated of a vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained becomes the thing excellent in oil resistance and gas barrier property. The above-mentioned performance occurs, when used combining

other vinyl system monomers, if a rate of acrylonitrile (meta) is 50 % of the weight or more, an improvement effect of each above-mentioned performance will be accepted, and if it is considered as acrylonitrile (meta) 100%, each above-mentioned performance will improve notably.

[0042]In general formula (1) - (3) which expresses with an end of the invention according to claim 1 to 3 a vinyl system polymer which has a functional group, (C, R¹, R², R³) Among an ingredient, among R¹, R², and R³, although either can take a -Ar-mold, a -Ar-R-mold, or a -R-Ar-R-mold aromatic ring (however, Ar expresses an aromatic group and R expresses an aliphatic group), Ar is an aromatic ring which has aromatic rings, such as the benzene ring, a naphthalene ring, an anthracene ring, and a biphenyl ring, or one or more substituents, and R means a -Ar-R-mold or a -R-Ar-R-mold aromatic ring equivalent to an aralkyl group.

[0043]They are [in / in a general formula which expresses with an end of the invention according to claim 4 to 6 a vinyl system polymer which has a functional group / a -Ar-mold, a -Ar-R-mold, or a -R-Ar-R-mold aromatic ring / general formula (1) - (3)] the same contents.

[0044]In general formula (1) - (3) which expresses with an end of the invention according to claim 1 to 6 a vinyl system polymer which has a functional group, (C, R¹, R², R³) As R¹, R², and R³, among an ingredient, hydrogen, halogen, and an alkyl group of the carbon numbers 1-20 — desirable — 1-10 — more — desirable — an alkyl group of 1-6. A cycloalkyl group of the carbon numbers 3-8, C(=Y) NR⁶7, C(=Y) R⁶, a carboxylic acid chloride group, a hydroxyl group, a cyano radical, an alkenyl group of the carbon numbers 2-20, and an alkynyl group of the carbon numbers 2-20 — desirable — an alkenyl group of 2-6, or an alkynyl group. More preferably A vinyl group, a oxilanyl group, a glycidyl group, an allyl group, An aryl group, a -Ar-mold, -(Ar-R)-mold aromatic ring, or -(R-Ar-R)-mold aromatic ring, however, an aromatic ring in which Ar has an aromatic ring or one or more substituents. A heterocyclyl group with which R expresses an aliphatic group, an aralkyl group, an ARARUKENIRU group, an alkyl group of the carbon numbers 1-6 which until all replaced by a halogen atom from one of a hydrogen atom and an alkoxy group of the carbon numbers 1-4, an aryl group, a heterocyclyl group, Although an alkyl group, an OKIRANIRU group, or a glycidyl group of the carbon numbers 1-6 replaced by 1 to three bases chosen from a group of C(=Y) NR⁶7 and C(=Y) R⁸ is mentioned, It is two or less pieces that both R¹, R², and R³ can take hydrogen. R⁴ expresses hydrogen, an alkyl group of the carbon numbers 1-6, an alkenyl group of the carbon numbers 1-6, an aryl group, a phenyl group, or benzyl — R⁵. In an alkyl group (preferably 1-10, more preferably alkyl group of 1-6) of the carbon numbers 1-20, its main chain, or a side chain, an ester group. Either of the alkyl groups (preferably 1-10, more preferably alkyl group of 1-6) of the carbon numbers 1-20 containing one or more polar groups or aromatic rings which were chosen from a group which consists of an amide group, an amino group, a urethane group, a sulfinyl group, a vinyl group, and the benzene ring is expressed. Y is NR⁹ or an oxygen atom and NR⁶7. An alkyl group of the carbon numbers 1-5 or a cycloalkyl group of the carbon numbers 1-5 which both R⁶ and R⁷ combined with a nitrogen atom. Or R⁶ and R⁷ join together and an alkylene group of the carbon numbers 2-5 is formed, A thing in which an annular group of 3 which forms a nitrogen atom and an annular group of 3 - 6 member, or has a side chain - 6 members was formed is expressed, R⁸ is an alkyl group of the carbon numbers 1-20, an alkoxy group of the carbon numbers 1-20, an aryloxy group, or a heterocyclyl oxy group, and R⁹ expresses an alkyl group or an aryl group of hydrogen, a straight chain, or the carbon numbers 1-20 of branching.

[0045]As the above-mentioned aryl group, phenyl, naphthyl, phenan tolyl, phenalenyl, Anthracenyl, TORIFENIRU, fluoran thenyl, prenyl, Penta SENIRU, KURISENIRU, NAFTA SENIRU, hexaphenyl, PISENIRU, Say pilus RENIRU (suitably phenyl and naphthyl), and here each hydrogen atom And alkyl of the carbon numbers 1-20 (more suitably methyl [Suitably the carbon numbers 1-6]). Alkyl of the carbon numbers 1-20 by which each of a hydrogen atom was independently replaced with a halogenide (suitably fluoride or a chloride) (more suitably methyl [Suitably the carbon numbers 1-6]). Alkenyl of the carbon numbers 1-20, alkynyl of the carbon numbers 1-20, alkoxy [of the carbon numbers 1-6] **, Alkylthio of the carbon numbers 1-6, cycloalkyl of the carbon numbers 3-8, phenyl, It may be replaced by phenyl replaced by an alkyl group of halogen, NH₂, alkylamino of the carbon numbers 1-6, dialkylamino of the carbon numbers 1-6 and 1-5 halogen atoms, and/or the carbon

numbers 1-4. (A definition of "aryl" is defined also as an aryl group in "aryloxy" and an "aralkyl".) So, 1-5 phenyl may be replaced by one of the above-mentioned substituents, and 1-7 naphthyls are replaced — **** (when an aryl group is replaced suitably, 1-3 pieces are replaced.) — suitable — "aryl" — phenyl. Phenyl replaced by phenyl replaced with naphthyl, fluoride, or 1-5 chlorine and alkyl of the carbon numbers 1-6, and 1-3 substituents chosen from a group which consists of alkoxy **** phenyl of the carbon numbers 1-4 is said. "Aryl" says phenyl, tolyl, and methoxyphenyl most suitably. [0046]As Ar in the above-mentioned -Ar-mold, -(Ar-R)-mold aromatic ring, or -(R-Ar-R)-mold aromatic ring, an anthracene ring, and a biphenyl ring, or one or more substituents, and a -Ar-R-mold or a -R-Ar-R-mold aromatic ring equivalent to an aralkyl group is meant as R.

[0047]As the above-mentioned heterocyclyl group, pyridyl, a furil, pyrrolyl, thienyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl one, pyrimidinyl, pyridazinyl, Pyranyl, indolyl, isoindolyl, indazolyl, a benzo furil, An isobenzofuril, benzo thienyl, isobenzothienyl, clo MENIRU, KISAN thienyl, Puri Nils, PUTERJINIRU, quinolyl, isoquinolyl, Pthalazinyl, chinae-cortex ZORINIRU, kino SARINIRU, naphthyridinyl, FENOKISACHI inyl, Carbazoyl, SHINORINIRU, phenanthridinyl, acridinyl, 1, 10-phenan trolley nil. Those known hydrogenation gestalten are said to FENAJINIRU, phenoxazinyl, phenothiazinyl, oxazolyl, thiazolyl, isoxazolyl, isothiazolyl, and a specialist in the art concerned. Pyridyl, a furil, prolyl, thienyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyrazinyl one, pyrimidinyl, pyridazinyl, pyranyl, and indolyl are included by suitable heterocyclyl group, and the most suitable heterocyclyl group is pyridyl.

[0048]Expressing an alkenyl group by which aryl group substitution was carried out as the above-mentioned ARARUKENIRU group, an aryl group is as having mentioned above here, and an alkenyl group expresses a vinyl group which may be replaced with an alkyl group and/or a halogen atom of the carbon numbers 1-6 of one piece or two pieces.

[0049]When a carbon number of an alkyl group of the above-mentioned carbon numbers 1-20, an alkenyl group of the carbon numbers 2-20, an alkenyl group of the carbon numbers 2-20, and an alkoxy group of the carbon numbers 1-20 becomes larger than 20, an end of this invention has a possibility that the adhesive property of a hardenability constituent containing a vinyl system polymer which has a functional group may worsen.

[0050]A molecular weight of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention, A lot of [although not limited in particular / if not much small, in order to stiffen a hardenability constituent containing the above-mentioned polymer] hardening agents are needed, Since the productivity of a hardened material and deterioration of quality, such as hardenability falling, cure time becoming long, or reducing hardened material physical properties since hardening is not fully performed, will be caused if it is not practical and is not much large, a number average molecular weight — desirable — 500-100,000 — it is 500-50,000 still more preferably.

[0051]Although not limited, since hardening is not fully performed and especially an end functional group introduction rate of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention has a possibility of reducing hardened material physical properties when it is not much low, it is not less than 90% preferably.

[0052]A manufacturing method of a vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention, Although not limited in particular, preferably, A vinyl system monomer is polymerized and ranked second, using an iodine content compound which contains intramolecular at least one iodine atoms combined with a carbon atom of a side chain of an aromatic ring as a chain transfer agent, It is general formula $\text{NH}(\text{R}^4)-\text{R}^5-\text{X}$ (X, R^4 , and R^5 among a formula) to an obtained polymer. All are the same as that of the contents of the agreement in a general formula (1). An amine compound expressed is made to react and a manufacturing method of a vinyl system polymer which has a functional group is mentioned to an end which introduces a functional group into a molecular terminal.

[0053]An aromatic ring which constitutes the above-mentioned iodine content compound, Although not limited in particular, aromatic rings, such as the benzene ring, a naphthalene ring, and an anthracene ring, were mentioned, it had one or more substituents combined with an aromatic ring with a carbon atom in these aromatic rings, and at least one or more iodine atoms are combined with them via a carbon atom of this substituent, for example. In the above-mentioned aromatic ring, as long as it does not check a radical polymerization reaction, it may have substituents other than the above. Although an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, a hydroxyl group, a halogen group, a

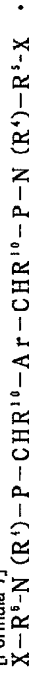
carbonyl group, a carboxyl group, a thionyl group, etc. are mentioned and these may exist by a single species as these substituents, for example, two or more sorts may exist.

[0054]It is made easy for binding energy of a carbon-halogen bond to fall and to happen in radical dissociation of a carbon-halogen bond, since an electron donative group which becomes the carbon atom which iodine atoms combined from an aromatic ring etc. has combined an iodine content compound which iodine atoms combined with the above-mentioned structure. Since an electron donative group consists of aromatic rings etc. as mentioned above, the chain transfer nature of a carbon radical which a radical stabilization effect by a pi electron of an aromatic ring showed up notably, and generated becomes high, and it becomes easy to control it of a request polymerization reaction.

[0055]As a chain transfer agent of the above-mentioned structure, it is general formula $[\text{CHR}^{10}-\text{Ar}-\text{CHR}^{10}]_n$, [Ar and R^{10} express a basis of said general formula (1) and the contents. When using], a vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained serves as structure expressed with a said general formula (1) type following general formula (4).

[0056]

[Formula 7]



• • (4)

[0057]As a chain transfer agent, it is general formula $\text{Ar}-\text{CHR}^{10}$, [Ar and R^{10} express the basis of said general formula (1) and the contents. When using], the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained serves as structure expressed with a said general formula (2) type following general formula (5).

[0058]

[Formula 8]



[0059]It is the general formula $\text{Ar}-\text{CHR}^{10}$ ($-\text{CHR}^{10}$) as a chain transfer agent... ($-\text{CHR}^{10}-\text{Z}-\text{Z}$) ($-\text{CHR}^{10}-\text{Z}-\text{Z}$) [Ar, R^{10} , and Z express the basis of said general formula (1) - (3) and the contents.

When using], the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained serves as structure expressed with a said general formula (3) type following general formula (6).

[0060]

[Formula 9]



) [P-N(R¹)-R⁵-X] _z • • • (3)

[0061]The iodine content compound used as a chain transfer agent, Especially if it is aromatic compounds which have combined at least one or more iodine atoms via the carbon atom of the substituent described above, are not limited, but. For example, 1,3-bis(iodomethyl)benzene, 1,4-bis(iodomethyl)benzene, 1,3,5-tris(iodomethyl)benzene, diphenyl diiodomethane, 4,4'-bis(iodomethyl)biphenyl, a screw (4-iodo methylphenyl), 2,6-bis(iodomethyl)naphthalene, 2,4,6,8-tetrakis(iodomethyl)naphthalene, 2,6-bis(iodomethyl)anthracene, 9,10-bis(iodomethyl)anthracene, 2,4,5,8-tetrakis(iodomethyl)anthracene, etc. are mentioned, and the compound which contains two iodine atoms in a molecule especially is used suitably.

[0062]It may have substituents other than the above if needed in a carbon atom of a substituent alkyl group, an alkoxy group, an amino group, a hydroxyl group, a halogen group, a carbonyl group, a carboxyl group, a thionyl group, etc. are mentioned and these may exist by one sort as these substituents, for example, two sorts may exist.

[0063]In an aromatic ring of these iodine content compounds, as long as it does not check a radical polymerization reaction, it may have a substituent which has not combined the above-mentioned iodine atoms if needed. Although an alkyl group, an alkoxy group, an amino group, a hydroxyl group, a halogen group, a carbonyl group, a carboxyl group, a thionyl group, etc. are mentioned and these may exist by a single species as these substituents, for example, two or more sorts may exist.

and "KD-802.5", and was measured.

[0091]2. The functional group number of an end : it is the bottom in fixed quantity by esterifying with the pyridine solution of phthalic anhydride and titrating the superfluous reagent with the methanol solution of sodium hydroxide based on JIS K 1557, about the vinyl system polymer which has a functional group at the end of Examples 1-8. The number of hydroxyl groups of the end introduced into one molecule was computed and shown in Table 2 from the number average molecular weight of the number of mols of the hydroxyl group of the end quantified as mentioned above, and the above-mentioned polymer of the preceding clause. The carboxyl cardinal number of the end of the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained in Example 9 is the bottom in fixed quantity by using the ethanol solution of thymol blue for the toluene/methanol solution of this polymer as an indicator, and titrating with sodium hydroxide methanol solution.

[0092]The amine cardinal number of the end of the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained in Example 10 depended on the same assay as a fixed quantity of the number of hydroxyl groups of Examples 1-8. The trimethoxysilyl cardinal number of the end of the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained in Example 11 and Example 12 computed the number of the silyl group per one molecule of polymers from the number average molecular weight which asked for the number of mols of the trimethoxysilyl group by ¹H-NMR measurement, and was calculated by GPC. The vinyl group of the end of a vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained in Example 13 depended on the same assay as a fixed quantity of the silyl cardinal number of Example 11 and Example 12.

[0093]

[Table 2]

	分子量 (Mn)	分子数分布 (Mw/Mn)	末端官能基 種類	末端官能基 数 (個/分子)
実 施 例	1	8 5 0 0	1. 7 0 -OH	1. 9
	2	4 7 0 0	1. 7 7 -OH	1. 9
	3	5 0 0 0	1. 7 4 -OH	2. 8
	4	9 5 0 0	1. 7 3 -OH	1. 8
	5	6 1 0 0	1. 5 0 -OH	1. 9
実 施 例	6	5 7 0 0	1. 5 9 -OH	2. 0
	7	3 2 0 0	1. 5 5 -OH	1. 8
	8	9 5 0 0	1. 8 0 -OH	1. 9
	9	9 0 0 0	1. 7 3 -COOH	1. 8
	10	9 0 0 0	1. 8 0 -NH ₂	1. 9
例	11	6 5 0 0	1. 7 0 -Si(OCH ₃) ₃	1. 9
	12	1 2 0 0 0	1. 6 0 -Si(OCH ₃) ₃	0. 9
	13	5 9 0 0	1. 6 1 -CH=CH ₂	1. 8

[0094](Example 14) To the vinyl system polymer 100g which has a functional group at the end obtained in Example 1, the TORII range isocyanate additive (Japanese polyurethane company make.) of trimethylolpropane "The coronate L" was added so that it might be set to isocyanate group / hydroxyl group mole-ratio (-NCO)/(-OH)=1.2, further, after adding the 2-% of the weight toluene solution 5g of dibutyltin dilaurate, this solution was fully stirred, it mixed and the hardenability constituent was produced. Some above-mentioned hardenability constituents were taken, it was applied on the polyethylene terephthalate (PET) film which carried out releasing treatment, it neglected and passed through it under 25 ** and 55%RH, and the gel fraction was measured by the time.

[0095]On the PET film with a thickness of 38 micrometers by which corona discharge treatment was carried out, the above-mentioned hardenability constituent was applied so that the thickness after desiccation might be set to 25 micrometers, and stoving of it was carried out for 20 minutes in 150

** oven, and it produced the pressure sensitive adhesive sheet which has the adhesive layer over which the bridge was constructed.

[0096](Example 15) It changed to the TORII range isocyanate additive of trimethylolpropane used in Example 14, and except having used diphenylmethane diisocyanate, the hardenability constituent was produced like Example 14 and the pressure sensitive adhesive sheet was produced.

[0097](Comparative example 1) It changes to the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained in Example 1 used in Example 14, and is a polypropylene glycol of a both-ends hydroxyl group. Except having used [Mn=10000, hydroxyl value (KOHmg/g)=11.4], the hardenability constituent was produced like Example 14 and the pressure sensitive adhesive sheet was produced.

[0098](Comparative example 2) It changes to the vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained in Example 1 used in Example 14, and is the polybutadiene of a both-ends hydroxyl group. Except having used [Mn=3090, hydroxyl value (KOHmg/g)=30.4], the hardenability constituent was produced like Example 14 and the pressure sensitive adhesive sheet was produced.

[0099]The holding power and adhesive power of the gel fraction of the hardenability constituent obtained by Examples 14 and 15 and the comparative examples 1 and 2 and the obtained pressure sensitive adhesive sheet were measured by the method shown below. A measurement result is shown in Table 3.

[0100]1. Holding power : based on JIS Z 0237, the inclination type ball tuck examination was done in 0 **.

[0101]2. Adhesive power : based on JIS Z 0237, the sample was stuck on SUS#304 steel plate, it was restored once, a 2-kg roller was stuck by pressure, and a 180-degree friction test was done by a part for speed-of-testing/of 300 mm under the environment of 25 ** and 55%RH after 20-minute care of health using the tension tester.

[0102]

[Table 3]

用 途	実 施 例		比 較 例		実 施 例		比 較 例		実 施 例		比 較 例	
	14	15	1	2	16	3	17	4	18	5		
ゲル分率 (%) 23℃×1日 23℃×3日 23℃×7日	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤	粘着剤		
	50	48	10	10	-	-	-	-	-	-		
	50 75	68 73	81 55	85 62								
保持力 (g・10 ⁻¹ ・70℃)	7	8	1	(乾燥) <1		-	-	-	-	-		
粘着力 (g/25mm; 23℃)	780	800	200	150	-	-	-	-	-	-		
T面剝離強度 (kg/25mm)	-	-	-	-	2.1	1.5	3.8	3.5	11.3	7.0		
耐油試験 (1時間浸漬率%)	-	-	-	-	-	-	8.8	6.5	-	-		

[0103]Compared with the hardenability constituent of the comparative examples 1 and 2 in which the conventional polypropylene glycol and polybutadiene of a both-ends hydroxyl group are used for the hardenability constituent of this invention, Examples 14 and 15 have a remarkable speed of the standup of a gel fraction, and it turns out that high holding power and adhesive power are shown.

[0104](Example 16) The vinyl system polymer 100g which has a functional group at the end obtained in Example 2 was scaled in a 500-ml flask, and indirect desulfurization water was carried out at 120 ** under decompression of 5torr for 30 minutes. Diphenylmethane diisocyanate is added to this so that it may be set to isocyanate group / hydroxyl group mole-ratio (-NCO)/(-OH)=1.2, it stirred at 80 ** for 4 hours, isocyanate end acrylic polymer (O) was compounded, and isocyanate end acrylic polymer (P) was compounded from the vinyl system polymer which has a functional group similarly at the end obtained in Example 3.

[0105]90 g of the above-mentioned acrylic polymer (O), 10g of acrylic polymer (P), and 0.1 g of dibutyltin dilaurate were kneaded, and adhesives were produced. On a 50-micrometer-thick OPP film,

the above-mentioned adhesives are applied so that the thickness after desiccation may be set to 10 micrometers. The 50-micrometer-thick OPP film was laminated on it, it was neglected for seven days at 40 °* by this state, the sample was created, and T type friction test was done by a part for speed-of-testing/ of 300 mm using Instron. A test result is shown in Table 3.

[0106](Comparative example 3) The adipic acid 57g, 7 g of 1,4-butanediol, 36g of 1,6-hexanediol, and 0.5 g of titanium tetra isopropoxy sides, After scaling to four 1 liter-capacity mouth separable flask and attaching separable covering, stirring wings, a three-way cock, and a temperature probe, the inside of the above-mentioned polymerization vessel was stirred at 200 °* for 1 hour. Subsequently, decompressing the system of reaction to 5torr, heating stirring was performed at 270 °* for 3 hours, the polycondensation was advanced, the polyester system polymer was obtained, it dissolved in the solvent, and adhesives were produced. Two 50-micrometer-thick OPP films were pasted up for the obtained adhesives like Example 16, the sample was created, and T type friction test was done by a part for speed-of-testing/ of 300 mm using Instron. A test result is shown in Table 3.

[0107]Adhesive strength (T type friction test) was remarkable to the conventional polyester system adhesives with which the adhesives using the hardenability constituent of this invention of the above-mentioned Example 16 were shown in the comparative example 3, and it was high.

[0108](Example 17) The vinyl system polymer 50g which has a functional group at the end obtained in Example 2, The vinyl system polymer 20g which has a functional group at the end obtained in Example 3, the vinyl system polymer 30g which has a functional group at the end obtained in Example 8, and "coronate L" 4.5g were dissolved in the partially aromatic solvent of 100 g of 200g of toluene / dimethylformamide, and adhesives were produced.

[0109] On a 50-micrometer-thick PET film, the obtained adhesives are applied so that the thickness after desiccation may be set to 10 micrometers. It dried for 10 minutes at 120 °*, and the 50-micrometer-thick PET film was laminated on it, it was neglected for seven days at 40 °* by this state, the sample was created, and T type friction test was done by a part for speed-of-testing/ of 300 mm using Instron. T type friction test was similarly done as an oil resistance test about what immersed the above-mentioned sample in 80 °* JIS No. 3 oil (rubber processing oil) for 72 hours. A test result is shown in Table 3.

[0110](Comparative example 4) Two 50-micrometer-thick PET films were pasted up for the adhesives obtained by the comparative example 3 like Example 17, the sample was created, and T type friction test was done by a part for speed-of-testing/ of 300 mm using Instron. A test result is shown in Table 3.

[0111]It turns out that the adhesives using the hardenability constituent of this invention of the above-mentioned Example 17 have the oil resistance outstanding to the conventional polyester system adhesives shown in the comparative example 3.

[0112](Example 18) 90 g of hydroxypropyl methacrylate, 0.2 g of acid phosphoric acid triethyl ester, 5 g of t-butyl peroxide, 0.1 g of p-benzoquinone, the hydroxyacetone 1.5g, and ABS plastics (made in *** Naugatuck). "Kula Russ Chick 2540A" To 30 g, the vinyl system polymer 10g which has a functional group was added to the end obtained in Example 13, stirring mixing was carried out, adhesives were produced, and it applied to the general structural-steel board by brush coating. [0113]Change to the hydroxyacetone 1.5g of the above-mentioned adhesives, and adhesives are produced using 1.5 g of vanadium acetylacetonate. It applied to the general structural-steel board different from this by brush coating, it pasted together so that an adhesive application side might paste up the steel plate of two sheets, and it was recuperated for one day at 23 °*, the sample was created, and T type friction test was done by a part for speed-of-testing/ of 300 mm using Instron. A test result is shown in Table 3.

[0114](Comparative example 5) It changes to the vinyl system polymer 10g which has a functional group at the end obtained in Example 13. Except having used 10 g of dimethacrylate of the ethyleneoxide addition of bisphenol A, two kinds of adhesives were produced like Example 18, the steel plate of two sheets was pasted together similarly, the sample was created, and T type friction test was done by a part for speed-of-testing/ of 300 mm using Instron. A test result is shown in Table 3.

[0115]It turns out that the adhesives using the hardenability constituent of this invention of the above-mentioned Example 18 have the adhesive strength outstanding to the conventional 2 liquid acrylic adhesives shown in the comparative example 5.

[0116](Example 19) acrylic polyol (the Dainippon Ink chemicals company make and "AKURIDIKKU DL-1573") 55% of solid content [150 g of], the titanium dioxide 100g, 8.0 g of diphenylmethane diisocyanate, In 0.5g of dibutyltin dilaurate, and 300 g of toluene, the vinyl system polymer 50g which has a functional group was added to the end obtained in Example 6, stirring mixing was carried out, and the hardenability constituent (acrylic urethane paint) was produced.

[0117]On the OPP film with a thickness of 75 micrometers which carried out corona discharge treatment of the above-mentioned hardenability constituent, it applied so that the thickness after desiccation might be set to 25 micrometers, and it dried for 20 minutes in 150 °* oven, and the coat was formed. In order to evaluate the performance of the above-mentioned hardenability constituent, the break with a size of 10 mm x 10 mm in a grid pattern was put in in all directions [of the coat]. 100 masses were made, the cross cut adhesion test which sticks and tears off a cellophane tape on this mass was done, and the number of masses of the coat which separated was measured. After folding up the OPP film painted [above-mentioned] at the angle of 180 degrees, the bending test which develops this in the original state was done, and it examined visually whether the white bluish mark and the crack occurred on the fold of the coat, and evaluated in two steps, thing O to which neither a white bluish mark nor a crack is accepted, and thing x** which the white bluish mark and the crack generated. The result was shown in Table 4.

[0118](Example 20) The inside of the hardenability constituent (acrylic urethane paint) of Example 19, Decrease the quantity of the loadings of acrylic polyol from 150g to 100 g, and it changes to the vinyl system polymer 50g which has a functional group at the end obtained in Example 6, Except having used the vinyl system polymer 100g which has a functional group for the end obtained in Example 7, the hardenability constituent (acrylic urethane paint) was produced like Example 19, and the performance was evaluated similarly. The result was shown in Table 4.

[0119](Comparative example 6) The inside of the hardenability constituent (acrylic urethane paint) of Example 19, The quantity of the loadings of acrylic polyol was increased from 150g to 200 g, and except not having blended the vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention, the hardenability constituent (urethane paint) was produced like Example 19, and the performance was evaluated similarly. The result was shown in Table 4.

[0120]

[Table 4]

用 途	実 施 例		比 較 例	実 施 例		比 較 例	実 施 例		比 較 例
	19	20		21	22		7	8	23
材料	0	0	3 5	-	-	-	-	-	-
可塑性エラストマー	0	0	3 5	-	-	-	-	-	-
シール剤	0	0	3 5	-	-	-	-	-	-
可塑性エラストマー	0	0	3 5	-	-	-	-	-	-
破断強度 (kg/cm ²)	-	-	-	2 5 0	2 3 0	2 2 0	1 1 0	2 . 1	5 3 0
破断伸び (%)	-	-	-	6 3 0	5 7 0	5 9 0	7 5 0	5 5 0	5 3 0
耐摩耗試験 (磨耗率 %)	-	-	-	9 4	9 6	8 1	3 0	9 5	6 0

[0121]It turns out that the acrylic urethane paint using the hardenability constituent of this invention of Example 19 and Example 20 has the performance which was extremely excellent in both the adhesive property of a coat, and bendability-proof as compared with the conventional acrylic urethane paint of the comparative example 6 which did not use this so that more clearly than Table 4.

[0122](Example 21) To the vinyl system polymer 25g which has a functional group at the end obtained in the vinyl system polymer 75g and Example 5 which have a functional group at the end obtained in Example 3, 2.5g of isophorone diisocyanate and 0.5 g of dibutyltin dilaurate were added, by Plast Mill, kneading mixing was carried out for 20 minutes, and 200 °* of thermoplastic poly block copolymers were produced.

[0123]The 1-mm-thick sheet was produced using the pressing machine, and a physical-properties

examination (at the time of a fracture tensile fracture strength, elongation) and weathering test (strength retention) of a normal state were presented with the above-mentioned thermoplastic poly block copolymer. The above-mentioned physical-properties examination was done based on JIS K 6301, using the sunshine weatherometer, under the environment of 50 °* and 65%RH, UV irradiation of the weathering test was carried out, and it was done. The test result was shown in Table 4. [0124](Example 22) The vinyl system polymer 50g which has a functional group at the end obtained in Example 8, The vinyl system polymer 100g and 0.5 g of dibutyltin dilaurate which have a functional group at the end obtained in Example 9, Decompressing the inside of the above-mentioned polymerization vessel to 5torr, after scaling to four 1 liter-capacity mouth separable flask and attaching separable covering, stirring wings, a three-way cock, and a temperature probe, heating stirring was performed at 200 °* for 3 hours, the polycondensation was advanced, and the thermoplastic poly block copolymer was produced. About the obtained thermoplastic poly block copolymer, a physical-properties examination and weathering test of a normal state were done like Example 21. The test result was shown in Table 4.

[0125](Comparative example 7) 50 g of naphthalene-dicarboxylic-acid dimethyl, the adipic acid 30g, After scaling 50g of ethylene glycol, and 0.5 g of titanium tetra isopropanol POKISAIDO to four 1 liter-capacity mouth separable flask and attaching separable covering, stirring wings, a three-way cock, and a temperature probe, the inside of the above-mentioned polymerization vessel was stirred at 200 °* for 1 hour. Subsequently, decompressing to 5torr, heating stirring was performed at 270 °* for 3 hours, the polycondensation was advanced, and the thermoplastic poly block copolymer was produced. About the obtained thermoplastic poly block copolymer, a physical-properties examination and weathering test of a normal state were done like Example 21. The test result was shown in Table 4.

[0126](Comparative example 8) About the thermoplastic elastomer which consists of styrene butadiene styrene block copolymer (SBS, 35 % of the weight of styrene content), a physical-properties examination and weathering test of a normal state were done like Example 21. The test result was shown in Table 4.

[0127]The acrylic thermoplastic elastomer using the hardenability constituent of this invention of Example 21 and Example 22 so that more clearly than Table 4, It turns out that it has the outstanding physical properties and especially outstanding weatherproof performance of a normal state as compared with the conventional thermoplastic elastomer of the comparative example 7 and the comparative example 8 which did not use this.

[0128](Example 23) The vinyl system polymer 100g which has a functional group at the end obtained in Example 11, Kneading mixing of the calcium carbonate 70g, the titanium dioxide 30g, and 0.5 g of the dibutyltin dilaurate was carried out by Plast Mill for 1 hour, and care-of-health Si and a sealing agent were produced for three days under the environment of 23 °* and 55%RH. About the obtained sealing agent, a physical-properties examination and weathering test of a normal state were done like Example 21. The test result was shown in Table 4.

[0129](Comparative example 9) It changed to the vinyl system polymer 100g which has a functional group at the end obtained in Example 11 of Example 23, and the sealing agent was produced like Example 23 except having used 100 g of polypropylene glycols of both-ends alkoxy silyl groups. About the obtained sealing agent, a physical-properties examination and weathering test of a normal state were done like Example 21. The test result was shown in Table 4.

[0130](Comparative example 10) Both-ends hydroxyl group polypropylene glycol [Mn=10000, hydroxyl value (KOHmg/g) =11.4] Carry out stoving of the 100 g at 100 °* under decompression of 5torr, and diphenylmethane diisocyanate is added so that it may be set to isocyanate group/hydroxyl group (mole ratio) =1.2 to this, It was made to react at 80 °* for 5 hours, and moisture curing type polypropylene-glycol polymer of the both-ends isocyanate group was produced.

[0131]It changed to the vinyl system polymer 100g which has a functional group at the end obtained in Example 11 of Example 23, and the sealing agent was produced like Example 23 except having used 100 g of moisture curing type polypropylene-glycol polymer of the above-mentioned both-ends isocyanate group. About the obtained sealing agent, a physical-properties examination and weathering test of a normal state were done like Example 21. The test result was shown in Table 4.

[0132]It turns out that the sealing agent using the hardenability constituent of this invention of Example 23 has the outstanding physical properties and especially outstanding weatherproof

performance of a normal state as compared with the conventional sealing agent of the comparative example 9 and the comparative example 10 which did not use these so that more clearly than Table 4.

[0133](Example 24) 100g of toluene, and silica (the product made by Japanese Aerosil.) With a homogenizer, stir "Aerosil 200" and the 30- μ m mean particle diameter of 5.0 g for 1 hour, and they are distributed. After adding the toluene solution and 0.2 g of dibutyltin dilaurate of the vinyl system polymer 3.0g which have a functional group at the end obtained by this in Example 12 and also stirring for 3 hours, solid content was taken out by centrifugal separation, it washed 3 times by ethanol, vacuum drying was carried out at 80 °* for 2 hours, and refining silica was produced. [0134]It has a flowing-back condenser tube and agitating blades, and 3.0 g of obtained refining silica was added to the 500-ml flask by which the nitrogen purge was carried out, and it was made to stir and distribute it with 50g of toluene, and 50 g of methyl methacrylate (MMA). After having added 0.1 g of azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitrile) to these dispersion liquid, carrying out bubbling with nitrogen gas and removing the dissolved oxygen in a system, it was made to polymerize at 60 °* for 8 hours, and silica restoration polymethylmethacrylate (PMMA) was produced.

[0135]On the PRT film by which releasing treatment was carried out, the obtained PMMA toluene solution was applied so that the thickness after desiccation might be set to 10 micrometers, and it dried for 10 minutes at 110 °*, and the silica restoration PMMA film was produced. It was 90% when the total light transmittance of the obtained silica restoration PMMA film was measured.

[0136](Comparative example 11) On the occasion of silica restoration PMMA production of Example 24, it changes to the vinyl system polymer 3.0g which has a functional group at the end obtained in Example 12, Except having produced surface treatment silica using 2.0 g of octyl trimethoxysilane, silica restoration PMMA was polymerized like Example 24, and the silica restoration PMMA film was produced. When the total light transmittance of the obtained silica restoration PMMA film was measured, as compared with the silica restoration PMMA film using the vinyl system polymer which has a functional group at 78% and the end of this invention, it was remarkable and the optical characteristic was low.

[0137]

[Effect of the Invention]The vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 1, Since it is constituted as mentioned above, by the chain extension not only by reticulated-izing by bridge construction but an end functional group. Resin excellent in elongation or tensile strength is obtained, and it is used suitably for an adhesive, sealing agent, elastic adhesives, paint, foam, film, thermoplastic-elastomer, sound deadener, various molding material, and gel coat agent, artificial marble, etc. The vinyl system polymer which has a functional group at the end of this invention, It originates in the amide group which exists in the end of a polymers chain, chain extension and the reaction of hardening become certain and easy, and such reaction time is shortened, and let the workability and workability of fabrication operation or construction construction using the molding material and hardenability constituent containing these be a very good thing.

[0138]The vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 2, Since it is constituted as mentioned above, the vinyl system polymer which does so the chain extension effect by the end functional group described above, and has a functional group especially in one end, Can do so the remarkable function which is not obtained with the conventional low-molecular-weight type as the resin modifier which used the functional group for the end, or a surface-active agent, and by coupling of the resin of a different presentation further. The so-called block polymer of an AB type can be compounded, and it can use effectively as a resin modifier or a compatibilizer in a similar manner.

[0139]The vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 3, Since it is constituted as mentioned above, can do so the effect indicated in front 2 paragraph, and by the chain extension by an end functional group as what is called star shape polymer. The outstanding resin which the superfluous increase in crosslinking density was controlled and balance was able to take is obtained, and it is used suitably for an adhesive, sealing agent, elastic adhesives, paint, foam, film, thermoplastic-elastomer, sound deadener, various molding material, and gel coat agent, artificial marble, etc.

[0140]Since the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention

according to claim 4 is constituted as mentioned above, it makes remarkable outstanding performance described above among the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 1.

[0147] Since the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 5 is constituted as mentioned above, it makes remarkable outstanding performance described above among the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 2.

[0142] Since the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 6 is constituted as mentioned above, it makes remarkable outstanding performance described above among the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 3.

[0143] Since the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 7 is constituted as mentioned above, it makes the high radical polymerization of flexibility possible, and makes remarkable outstanding performance described above among the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 1 to 6.

[0144] Since the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 8 is constituted as mentioned above, it makes the high radical polymerization of flexibility possible, and makes remarkable outstanding performance described above among the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 1 to 6.

[0145] Since the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 9 is constituted as mentioned above, it is excellent in hardening performance and makes remarkable outstanding performance described above among the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 1 to 8.

[0146] The manufacturing method of the vinyl system polymer which has a functional group at the end of the invention according to claim 10, for radical stabilization according [since it is constituted as mentioned above, radical dissociation of a carbon-halogen bond takes place easily, and] to the pi electron of an aromatic ring, the chain transfer nature of the generated carbon radical is high, control of a reaction becomes easy and each vinyl system polymer which has a functional group at the end obtained shows the performance which was excellent so that it might describe above.

[0147] Since the hardenability constituent of the invention according to claim 11 is constituted as mentioned above, it shows the performance which hardened itself and was excellent in many uses described above.

[0148] Since the hardenability constituent of the invention according to claim 12 is constituted as mentioned above, it shows the performance outstanding in many uses which constitute and describe a hardenability constituent above combining a cross linking agent or a chain elongation agent.

[0149] Since the hardenability constituent of the invention according to claim 13 is constituted as mentioned above, it shows the performance outstanding in many uses which constitute and describe a hardenability constituent above combining the cross linking agent or chain elongation agent described above.

[0150] Since the hardenability constituent of the invention according to claim 14 is constituted as mentioned above, it shows the performance outstanding in many uses which constitute and describe a hardenability constituent above combining the cross linking agent or chain elongation agent described above.

[0151] Since the hardenability constituent of the invention according to claim 15 is constituted as mentioned above, it shows the performance outstanding in many uses which constitute and describe a hardenability constituent above combining the cross linking agent or chain elongation agent described above.

[0152] Since the hardenability constituent of the invention according to claim 16 is constituted as mentioned above, it shows the performance outstanding in many uses which constitute and describe a hardenability constituent above combining the cross linking agent or chain elongation agent described above.

[Translation done.]